

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université Mohamed Boudiaf – M'sila
Faculté de Technologie
Département de Génie Civil



THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de :

Doctorat en Sciences

(Spécialité : Génie civil - Option : Matériaux)

Par :

SILINE Mohammed

THÈME :

Étude de l'endurance des matériaux composites sous l'effet de changement des températures dans les conditions extrêmes. (Cas : Performances des matériaux pouzzolaniques).

Soutenue publiquement le : 14/12/2016

Devant le jury :

AIT TAHAR Kamel : Professeur/ Université de Bouira	Président
BIBI Mekki : Professeur/ Université de M'sila	Rapporteur
GHORBEL Elhem : Professeur/ Université de Cergy Pontoise	Co-Rapporteur
MELBOUCI Bachir : Professeur/ Université de Tizi-Ouzou	Examineur
RAHMOUNI Zine El Abidine : Professeur/ Université de M'sila	Examineur

Remerciements :

Ce travail a été réalisé en codirection entre l'université de M'sila et le laboratoire de mécanique et des matériaux de génie civil L2MGC à Pontoise, sous la direction des professeurs Bibi Mekki et Ghorbel Elhem. J'adresse mes remerciements les plus sincères à mes chers encadrants pour m'avoir dirigé, conseillé et encouragé durant la durée de cette thèse. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma grande reconnaissance.

Je voudrais tout d'abord exprimer ma gratitude envers tous les membres de ce jury, pour l'honneur qu'ils m'ont accordé en acceptant de juger ce travail. Mes remerciements vont à Messieurs : Ait Tahar Kamel, Rahmouni Zine El Abidine et Malbouci Bachir, professeurs aux universités de Bouira, M'sila et Tizi Ouzou respectivement. Qu'ils soient assurés de ma profonde reconnaissance.

Durant cette période j'ai côtoyé plusieurs personnes qui ont participé à l'aboutissement de ce travail et que j'aimerais bien les remercier. J'exprime toute ma reconnaissance et ma gratitude à :

Madame Annelise Cousture, pour les expériences de MEB et les explications en chimie.

Monsieur Lilian Cristofol pour ses éclaircissements sur les phyllosilicates.

Mesdames Noémie Chaumont et Valérie Mignot pour leurs inestimables aides.

Monsieur Said Bourezg pour ses encouragements, son aide et son soutien inestimable.

Messieurs Akli Younsi et George Wardeh de l'Université de Cergy Pontoise, pour leur collaboration, leurs explications et leur soutien moral.

Je tiens à remercier également Messieurs Rachid Z et Kouider B, de la cimenterie d'Ain Kebira, qui m'ont permis le broyage et la préparation des matériaux au sein de la cimenterie. Ainsi qu'à Monsieur Elhachemi H, Directeur de production à la cimenterie de Meftah, qui m'a facilité l'obtention du clinker.

Tout le personnel technique du laboratoire de génie civil de l'université de M'sila ainsi que les doctorants en génie civil du laboratoire L2MGC qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail, spécialement Siffolay Omari et Hamza Soualhi.

Je remercie également tous les membres de ma famille qui m'ont profondément soutenu durant cette période ainsi que tous mes amis. Je tiens à remercier surtout l'Etat Algérien de m'avoir accordé cette bourse de telle façon que j'ai pu achever ma thèse dans les meilleures conditions.

Résumé :

Le processus de fabrication du ciment constitue l'une des sources d'émission de CO₂ les plus importantes au monde avec des émissions s'élevant à 1T/T ciment. La libération du CO₂ par le ciment a lieu à deux niveaux : lors de la combustion d'énergies fossiles liée à la production de clinker et lors de la réaction chimique permettant de convertir le calcaire en oxyde de calcium et dioxyde de carbone.

Afin de minimiser le taux d'émissions issues de la production de ciment, il convient donc de s'intéresser plus particulièrement à la production du clinker lui-même. Pour cette raison, l'une des solutions proposées consiste à faire substituer une partie de clinker par un matériau, qui peut être inerte, comme le calcaire, ou actif comme le laitier, la fumée de silice et les pouzzolanes. On propose dans ce travail d'utiliser une argile abondante dans la région de M'sila en tant qu'ajout au clinker afin d'élaborer une nouvelle pouzzolane artificielle d'une part et limiter le dégagement de CO₂ en réduisant les quantités de clinker utilisé d'autre part.

L'activation de l'argile a été faite selon un procédé thermique. L'évolution de la micro structure de l'argile a été suivie à travers plusieurs techniques, telles que DSC, ATG et IRTF. Nous avons trouvé que le traitement thermique pour cette argile, qui aboutit à une activation optimale caractérisée par une déshydroxylation maximale et une décarbonatation minimale, a été à 700 °C pendant 5 heures.

La valorisation de l'argile calcinée dans le ciment en tant qu'ajout pouzzolanique, nous a poussés à chercher son taux optimal de substitution. A travers une campagne expérimentale appropriée, nous avons pu déduire que le pourcentage d'incorporation qui assure l'amélioration des caractéristiques physiques et mécaniques de ciment est de 10%.

Le ciment obtenu, ayant comme ajout 10% d'argile calcinée à 700 °C pendant 5h, a été utilisé pour la formulation d'un béton fluide. Ce dernier a subi un protocole expérimental qui a abouti à des résultats encourageants.

Les matériaux ont été soumis également à des conditions de températures extrêmes, à savoir des cycles thermiques sous hautes températures et des cycles de gel dégel, dont les résultats ont contribué à l'éclaircissement du comportement de ces matériaux pouzzolaniques sous l'effet de la température.

Mots clés : Argile, Traitement thermique, Ciment, Pouzzolane, Température.

ملخص :

عملية تصنيع الإسمنت هي واحدة من أهم مصادر انبعاثات غاز ثاني أكسيد الكربون في العالم مع انبعاثات تبلغ 1 طن / طن اسمنت. انبعاث غاز ثاني أكسيد الكربون في عملية تصنيع الإسمنت يحدث على مستويين أثناء احتراق الوقود الأحفوري ذات الصلة لإنتاج الكلنكر وخلال تفاعل كيميائي لتحويل الحجر الجيري إلى أكسيد الكالسيوم وثاني أكسيد الكربون.

تقليل نسبة الانبعاثات من إنتاج الإسمنت هو بحث يستحق النظر وخاصة أثناء إنتاج الكلنكر نفسه. لهذا السبب واحدة من الحلول المقترحة هو تعويض جزء من الكلنكر بأحد المواد التي يمكن أن تكون خاملة، مثل الحجر الجيري، أو النشطة مثل غبار السيليكا أو البوزولانا. في هذا العمل نقتراح استخدام الطين المتوفرة في منطقة المسيلة كإضافة إلى الكلنكر. يهدف العمل إلى امرين أولا تطوير بوزلان اصطناعية جديدة و ثانيا والحد من كمية الكلنكر المستخدمة.

تم تفعيل الطين عن طريق عملية حرارية. متابعة تطور البنية المجهرية للطين بزيادة الحرارة تم من خلال تقنيات مثل DSC, ATG , IRTF

توصلنا إلى ان المعالجة الحرارية والتي أسفرت عن التفعيل الأمثل لهذا الطين و تتميز بالحد الأقصى لخروج الهيدروكسيل والحد الأدنى لانبعاث غاز ثاني أكسيد الكربون كان في 700 درجة مئوية لمدة 5 ساعات.

تقييم الطين المكلس في الاسمنت باعتبارها البوزلان بالإضافة إلى ذلك دفعنا للبحث عن النسبة الأمثل للتعويض. قمنا بعدة تجارب مكنتنا أن نستنتج أن نسبة للتعويض التي تضمن تحسن الخصائص الميكانيكية والفيزيائية للأسمنت هي 10%.

الاسمنت الناتجة عن ذلك، بوجود كإضافة 10% من الطين المعالج في 700 درجة مئوية لمدة 5 ساعات، استخدم في صناعة خرسانة سائلة وقد أجريت عليها عدة تجارب أدت إلى نتائج مشجعة.

وخضعت المواد أيضا لظروف الحرارة الشديدة، تحت درجات حرارة عالية ودورات تناوب تجميد و ذوبان، النتائج ساهمت في توضيح سلوك هذه المواد تحت تأثير الحرارة.

كلمات دلالية : الطين. المعالجة الحرارية. الاسمنت. البوزولانا. الحرارة.

Abstract:

The cement manufacturing process is one of the most important sources of CO₂ emissions in the world with emissions amounting to 1 T/ T of cement. The CO₂ released by the cement takes place at two levels: during the combustion of fossil fuels related to the production of clinker and during the chemical reaction to convert limestone into calcium oxide and carbon dioxide.

To minimize the rate of emissions from cement production, so it is worth considering especially the production of clinker itself. For this reason, one of the proposed solutions is to substitute a part of clinker by an addition which can be inert, such as limestone, or active as slag, silica fume, and pozzolans. We propose in this work to use abundant clay in the region of M'sila, as an addition to clinker to develop a new artificial pozzolan one hand, and limit the release of CO₂ by reducing the amount of clinker used on the other hand.

The activation of the clay is made by a thermal process. The evolution of the microstructure of clay was followed through several techniques such as DSC, TGA and FTIR. We obtained that the thermal treatment which ensures optimal clay activation, characterized by a maximum of dehydroxylation and a minimum of decarbonation for this clay was at 700 °C for 5 hours.

The valorization of the calcined clay in cement as an addition pozzolan, pushed us to search its optimal substitution. Through an experimental companion we could deduce that the percentage of incorporation which ensures improved physical and mechanical characteristics of cement is 10%.

The resulting cement, having as an addition 10% of clay calcined at 700 °C for 5 h, is used for the formulation of a fluid concrete. It has undergone an experimental protocol that led to encouraging results.

The materials were also subject to extreme temperature conditions, ie, heat cycles under high temperatures and freeze-thaw cycles, the results of which have contributed to the clarification of the behavior of these pozzolanic materials under the effect of temperature.

Key Words: Clay, Thermal treatment, Cement, Pozzolan, Temperature.

SOMMAIRE :

INTRODUCTION GENERALE	16
CHAPITRE I : Généralités sur les ciments :	
Introduction	20
1. Le ciment	21
1.1. Processus de Clinkérisation	22
1.2. Le clinker	22
1.3. Obtention du ciment	23
2. L'industrie du ciment et son impact environnemental	23
3. Hydratation du ciment Portland	24
3.1. Chronologie de l'hydratation	24
3.1.1. <i>Hydratation des C_3S (Alite) et C_2S (Bélite)</i>	
25	
3.1.2. <i>Hydratation du C_3A (Célite 2) et effet du gypse (sulfate de calcium)</i>	
25	
3.1.3. <i>Hydratation du C_4AF (Célite 1)</i>	26
3.2. Produits d'hydratation	26
3.3. Avancement d'hydratation	27
4. Le ciment Portland composé	29
4.1. Les ajouts	29
4.1.1. <i>Le laitier des hauts fourneaux (S)</i>	29
4.1.2. <i>Les pouzzolanes (P, Q)</i>	29
4.1.2.1. <i>Les pouzzolanes naturelles (P)</i>	29
4.1.2.2. <i>Les pouzzolanes artificielles (Q)</i>	30
4.1.3. <i>Les cendres volantes (V, W)</i>	30
4.1.3.1. <i>Les cendres volantes siliceuses (V)</i>	30
4.1.3.2. <i>Les cendres volantes calciques (W)</i>	30
4.1.4. <i>Schistes calcinés (T)</i>	30
4.1.5. <i>Calcaire</i>	30
4.1.6. <i>Fumée de silice (D)</i>	31
5. La fabrication des ciments en Algérie	32
Annexe : Différentes cimenteries du groupe Gica	34

CHAPITRE II : Les pouzzolanes artificielles obtenues par calcination des argiles :

Introduction	37
1. Définition des pouzzolanes	38
2. Classification des pouzzolanes	39
2.1. Pouzzolanes naturelles	40
2.2. Pouzzolanes artificielles	40
3. Les argiles	41
3.1. Minéraux argileux phylliteux	42
3.2. Ordre et désordre des feuillets d'un minéral phylliteux	44
3.3. Les liaisons atomiques dans les phyllosilicates	45
3.3.1. <i>La liaison covalente</i>	45
3.3.2. <i>La liaison ionique</i>	45
3.3.3. <i>La liaison covalente polarisée</i>	45
3.4. L'eau dans les phyllosilicates	46
3.4.1. <i>L'eau adsorbée</i>	46
3.4.2. <i>L'eau de constitution</i>	46
4. Comportement thermique des phyllosilicates	47
4.1. La déshydratation	47
4.2. La déshydroxylation	47
4.3. La recristallisation	49
5. La calcination	49
6. Déshydroxylation des minéraux argileux	50
6.1. Muscovite	51
6.2. Illite	51
6.3. Chlorite	52
7. La réaction pouzzolanique des argiles calcinées	53
8. Méthodes d'évaluation de l'activité pouzzolanique	55
8.1. Méthodes chimiques	55
8.1.1. <i>Test de Frattini</i>	55
8.1.2. <i>Test de la chaux saturée</i>	56
8.1.3. <i>Test de Chapelle modifié</i>	56
8.2. Tests physiques et mécaniques	57

9. Utilisation des argiles calcinées comme pouzzolanes	58
10. Utilisation des pouzzolanes artificielles dans le béton	61
11. Avantages d'incorporation des argiles calcinées comme ajouts dans les ciments	65
11.1. Processus d'hydratation	65
11.2. Chaleur d'hydratation	65
11.3. Résistance mécanique	66
11.4. Retrait	66
11.5. Porosité	66
11.6. Réduction de la perméabilité	67
11.7. Durabilité	67
11.8. Résistance au feu	67
11.9. Amélioration de la résistance au froid (cycles de gel/dégel)	67
11.10. Autres avantages	69
Conclusion	69

CHAPITRE III : Méthodes expérimentales :

PREMIERE PARTIE : Optimisation du traitement thermique TTh de l'argile

Introduction	72
1. Caractérisation de l'argile	73
1.1. Diffraction des rayons X (DRX)	73
1.2. Analyse chimique	74
1.3. Analyses thermiques DSC et ATG	74
1.4. Analyse Infra Rouge à Transformée de Fourier IRTF	76
1.5. Essai de bleu de méthylène	78
1.6. Limites d'Atterberg	78
2. Calcination de l'argile	79
2.1. Caractérisation des argiles calcinées	80
2.1.1. <i>Masse volumique absolue</i>	80
2.1.2. <i>Suivi des argiles calcinées par DSC, ATG et IRTF</i>	80
3. Préparation des ciments	81
3.1. Matériaux	81
3.1.1. <i>Clinker</i>	81
3.1.2. <i>Gypse</i>	81
3.1.3. <i>Broyage</i>	81

3.2. Formulation des ciments avec 10% d'ajout	82
3.3. Confection des éprouvettes de mortier	83
3.3.1. Résistances mécaniques	83
3.3.2. Indice d'activité	84
3.3.3. Analyse thermogravimétrique des mortiers, évaluation des CSH et CH	84
4. Effet des hautes températures	84

DEUXIEME PARTIE : Optimisation du taux de substitution de l'argile calcinée

Introduction	86
5. Ciments anhydres	86
5.1. Préparation des matériaux	86
5.2. Formulation des ciments	86
5.3. Essais préliminaires : composition chimique, masse volumique et SSB	86
6. Pâtes de ciment	87
6.1. Consistance normalisée	87
6.2. Temps de prise	88
7. Mortiers	88
7.1. Affaissement	88
7.2. Propriétés rhéologiques	89
7.3. Chaleur d'hydratation	90
7.4. Résistances mécaniques	91
7.5. Evolution d'hydratation et des hydrates	91
7.6. Fréquence de résonance et module élastique dynamique	92
7.7. Retrait et gonflement	93
7.8. Conductivité thermique	94
7.9. Porosité accessible à l'eau	95
7.10. Coefficient d'absorption d'eau	96
7.11. Effet de 300 cycles gel – dégel	96

TROISIEME PARTIE : Performances d'un béton pouzzolanique à base de l'argile calcinée

Introduction	98
8.1. Confection des éprouvettes	98
8.2. Essais à l'état frais des bétons	99
8.3. Résistance mécanique à la compression	99
8.5. Propriétés physiques	100

8.4.1. Porosimétrie à l'eau	100
8.4.2. Coefficient d'absorption d'eau à 44h	100
8.5. Propriétés thermiques	100
8.6. Effet des hautes températures	101
8.6.1. Cycles thermiques	101
8.6.2. Thermocouples et gradient thermique	103
8.6.3. Evaluation de l'effet des cycles thermiques	103

CHAPITRE IV : Analyse des résultats

PREMIERE PARTIE : Optimisation du traitement thermique TTh de l'argile

I.1. Caractérisation de l'argile	106
I.2. Traitement thermique de l'argile	111
I.2.1. Effet de la température sur la masse volumique	111
I.2.2. Analyses thermiques des argiles calcinées	112
I.2.2.1. DSC	112
I.2.2.2. ATG	113
I.2.3. Analyse Infrarouge à transformée de Fourier IRTF	115
I.3. Confection des mortiers	118
I.3.1. Matériaux	118
I.3.1.1. Clinker	119
I.3.1.2. Analyse granulométrique	119
I.3.1.3. Le gypse (sulfate de calcium)	120
I.3.2. Préparation des ciments et mortiers	124
I.3.3. Résistances mécaniques à la compression	124
I.4. Indice d'activité	126
I.5. Analyse thermogravimétrique des mortiers	127
I.6. Effet des hautes températures	132
I.7. Discussion des résultats	135

DEUXIEME PARTIE : Optimisation du taux de substitution de l'argile calcinée

Introduction	137
II.1. Ciments anhydres	138
II.1.1. Composition chimique	138
II.1.2. Masse volumique absolue	139

II.1.3. Surface spécifique de Blaine (SSB)	139
II.2. Pâtes de ciment	140
II.2.1. Consistance normalisée	140
II.2.2. Le temps de prise	141
II.3. Mortiers	143
II.3.1. Affaissement	143
II.3.2. Propriétés rhéologiques	144
II.3.3. Chaleur d'hydratation	145
II.3.4. Résistances mécaniques	148
II.3.5. Evolution des hydrates	150
II.3.5.1. <i>Degré d'hydratation</i>	153
II.3.5.2. <i>Evolution de la quantité de Portlandite</i>	155
II.3.6. Module élastique dynamique	158
II.3.7. Gonflement	159
II.3.8. Retrait à conditions isothermes	160
II.3.9. Conductivité thermique	162
II.3.10. Porosité accessible à l'eau	164
II.3.11. Coefficient d'absorption d'eau	166
II.3.12. Effet des cycles de gel – dégel	167
II.3.12.1. <i>Effet des cycles de gel – dégel sur la réponse mécanique des éprouvettes</i>	169
II.3.12.2. <i>Effet des cycles de gel – dégel sur la conductivité thermique</i>	169
II.3.12.3. <i>Effet des cycles de gel – dégel sur la porosité accessible à l'eau</i>	170
II.3.12.4. <i>Effet des cycles de gel – dégel sur le coefficient d'absorption d'eau</i>	171
II.3.12.5. <i>Observation par MEB</i>	172
II.3.12.6. <i>Facteur d'endommagement</i>	174
Conclusion	175
TROISIEME PARTIE : Performances d'un béton pouzzolanique à base de l'argile calcinée	
Introduction	176
III.1. Matériaux utilisés	176
III.1.1. Ciments	176
III.1.2. Sable	176
III.1.3. Gravier	177
III.1.4. Superplastifiant	178

III.2. Formulation des bétons	178
III.3. Résultats et discussions	179
III.3.1. A l'état frais des bétons	179
III.3.2. Evolution des résistances mécaniques à la compression	180
III.3.3. Propriétés physiques	181
III.3.4. Propriétés thermiques	182
III.3.5. Effet des hautes températures	183
III.3.5.1. <i>Evaluation visuelle des dégradations des éprouvettes des bétons chauffés</i>	183
III.3.5.2. <i>Perte de résistance</i>	185
III.3.5.3. <i>Perte de masse</i>	187
Conclusion	189
CONCLUSION GENERALE	191
Références bibliographiques	193
Annexes	206

Liste des figures :

- Figure I-1.** Processus de fabrication de ciment.
Figure I-2. Représentation structurale du C-S-H.
Figure I-3. Représentation structurale de la Portlandite.
Figure I-4. Produits d'hydratation observés au MEB.
Figure I-5. Distribution des cimenteries en Algérie (2016).
- Figure II-1.** Exemple de pouzzolane naturelle.
Figure II-2. Représentation d'un tétraèdre d'oxyde de silicium, et couche de tétraèdres (T).
Figure II-3. Représentation d'un octaèdre de gibbsite, et une couche d'octaèdres (O).
Figure II-4. Exemple de superposition des couches T et O dans un feuillet de Kaolinite
Figure II-5. Nomenclature des argiles.
Figure II-6. Modèle de déshydroxylation de la muscovite.
Figure II-7. Modèle de déshydroxylation de l'illite.
Figure II-8. Modèle de déshydroxylation de la chlorite.
Figure II-9. Diagramme d'évaluation de la pouzzolanité (NF 196-5).
- Figure III-1.** Argile rouge de la région de M'sila (Algérie).
Figure III-2. Localisation des gisements d'argile utilisée, dans la région de M'sila (Algérie).
Figure III-3. Appareil d'analyses thermiques DSC/ATG.
Figure III-4. Cycle de température choisi pour les analyses thermiques DSC/ATG.
Figure III-5. Spectromètre Infra Rouge à transformée de Fourier.
Figure III-6. Four utilisé pour le traitement thermique de l'argile.
Figure III-7. Cycles de traitement thermique, choisis pour l'argile.
Figure III-8. Pycnomètre utilisé pour l'évaluation de la masse volumique.
Figure III-9. Broyeur à boulets.
Figure III-10. Presses utilisées pour les essais mécaniques : (a) flexion. (b) compression.
Figure III-11. Cycles adoptés pour l'exposition des mortiers aux hautes températures.
Figure III-12. Perméabilimètre de Blaine.
Figure III-13. Appareils Vicat.
Figure III-14. Dispositif pour la mesure d'affaissement des mortiers.
Figure III-15. Rhéomètre à pale.
Figure III-16. Calorimètres utilisés dans l'enceinte climatique pour l'essai de chaleur d'hydratation
Figure III-17. Dispositif utilisé pour l'évaluation de la fréquence de résonance et du module élastique dynamique.
Figure III-18. Evaluation du retrait/gonflement des éprouvettes de mortier.
Figure III-19. Dispositif de mesure de la conductivité thermique des mortiers par fil chaud.
Figure III-20. Essai de porosimétrie à l'eau.
Figure III-21. Chambre climatique pour l'essai de gel / dégel.
Figure III-22. Cycle retenu pour l'essai de gel / dégel.
Figure III-23. Coulage, démoulage et conservation dans l'eau des éprouvettes de béton.
Figure III-24. Essai de compression sur béton.
Figure III-25. Appareillage utilisé pour les mesures des propriétés thermiques des bétons.

-
- Figure III-26.** Dispositif utilisé pour les cycles de chauffage.
- Figure III-27.** Exemple d'un cycle de chauffage-refroidissement.
- Figure III-28.** Eprouvettes de béton 11*22 cm munies de thermocouples.
- Figure IV-1.** Structures des minéraux de l'argile, (a) Muscovite, (b) Illite, (c) Chlorite.
- Figure IV-2.** L'argile à l'état brut. (a) Par microscope stéréoscopique, (b) Par MEB.
- Figure IV-3.** Analyses thermiques (ATG/DSC) de l'argile.
- Figure IV-4.** L'argile avant et après calcination à 800 °C/5h.
- Figure IV-5.** Evolution de la masse volumique en fonction des TTh.
- Figure IV-6.** Evolution des indices de déshydroxylation (D_s) et de décarbonatation (D_c) mesurés par DSC.
- Figure IV-7.** Evolution des indices de déshydroxylation (D_s) et de décarbonatation (D_c) mesurés par ATG.
- Figure IV-8.** Analyse Infra Rouge à Transformée de Fourier de l'argile brute.
- Figure IV-9.** Superposition des spectres IR des différentes variantes d'argile calcinée.
- Figure IV-10.** Evolution des indices de déshydroxylation (D_s) et de décarbonatation (D_c) mesurés par IRTF.
- Figure IV-11.** Analyse granulométrique de l'argile et du clinker.
- Figure IV-12.** Evolution des résistances mécaniques en fonction de la teneur en gypse à 28j.
- Figure IV-13.** Evolution du gonflement des mortiers en fonction des teneurs en gypse à 28 j.
- Figure IV-14.** Résistances à la compression à 2 et 7 jours.
- Figure IV-15.** Résistances à la compression à 28 et 90 jours.
- Figure IV-16.** Résultats de l'indice d'activité I_a .
- Figure IV-17.** Analyses thermiques DSC et ATG du mortier CM 700 °C-5h à 28 jours.
- Figure IV-18.** Evaluation des pertes des masses relatives aux hydrates C-S-H et CH par analyse thermogravimétrique pour toutes les variantes de mortier.
- Figure IV-19.** Résultats des pertes des masses, relatives aux hydrates CSH et CH, obtenus par ATG des différentes variantes de mortiers.
- Figure IV-20.** Corrélation entre les teneurs des mortiers en CSH et leurs résistances à la compression à 28 jours.
- Figure IV-21.** Pertes de masse des différentes variantes après exposition aux hautes températures.
- Figure IV-22.** Chute de Résistance des différentes variantes après exposition aux hautes températures.
- Figure IV-23.** Quantités des hydrates résiduelles, après exposition aux hautes températures, mesurées par ATG.
- Figure IV-24.** Masses volumiques des différentes variantes de ciment.
- Figure IV-25.** SSB des différentes variantes de ciment.
- Figure IV-26.** Rapports E/C pour une consistance normale.
- Figure IV-27.** Temps de début et fin de prise.
- Figure IV-28.** Affaissements des mortiers obtenus à partir des différentes variantes de ciment.
- Figure IV-29.** Propriétés rhéologiques des variantes de mortier.
- Figure IV-30.** Evolution de la température au cours d'hydratation.
- Figure IV-31.** Evolution de la chaleur d'hydratation.
- Figure IV-32.** Résistances mécaniques à la flexion.
- Figure IV-33.** Résistances mécaniques à la compression.
- Figure IV-34.** Analyses thermogravimétriques des poudres de mortier durci.
- Figure IV-35.** Evolution de la perte de masse relative aux C-S-H, mesurée par ATG.
- Figure IV-36.** Evolution de la perte de masse relative à Ca(OH)_2 mesurée par ATG.

Figure IV-37. Relation entre les résistances à la compression et les degrés d'hydratation correspondants à 2, 7 et 28 jours.

Figure IV-38. Module élastique dynamique.

Figure IV-39. Evolution du gonflement des variantes de mortier avec le temps.

Figure IV-40. Evolution du retrait des variantes de mortier avec le temps.

Figure IV-41. Evolution de la perte de masse due au retrait des mortiers avec le temps.

Figure IV-42. Valeurs de conductivité thermique des mortiers.

Figure IV-43. Valeurs de porosité accessible à l'eau des mortiers.

Figure IV-44. Valeurs de coefficient d'absorption d'eau des mortiers.

Figure IV-45. Eprouvettes de mortier après 300 cycles de gel/dégel.

Figure IV-46. Effet des cycles gel/dégel : perte de masse.

Figure IV-47. Effet des cycles gel/dégel : perte de résistance.

Figure IV-48. Effet des cycles gel/dégel : variation de la conductivité thermique.

Figure IV-49. Effet des cycles gel/dégel : variation de la porosité accessible à l'eau.

Figure IV-50. Effet des cycles gel/dégel : variation du coefficient d'absorption d'eau.

Figure IV-51. Effet des cycles gel/dégel : observation par MEB.

Figure IV-52. Effet des cycles gel/dégel : Facteur d'endommagement.

Figure IV-53. Analyse granulométrique par tamisage du sable.

Figure IV-54. Analyse granulométrique par tamisage du gravier.

Figure IV-55. Evolution de l'affaissement des 2 bétons dans le temps.

Figure IV-56. Evolution des résistances à la compression des 2 bétons dans le temps.

Figure IV-57. Pertes de résistance enregistrées après les cycles de chauffage.

Figure IV-58. Pertes de masse enregistrées après les cycles de chauffage.

Liste des tableaux :

Tableau I-1. Composition chimique moyenne de clinker.

Tableau I-2. Principaux hydrates formés lors de l'hydratation du ciment Portland.

Tableau I-3. Types de ciment selon la norme NF 197-1.

Tableau II-1. Températures optimales de déshydroxylation pour certains minéraux.

Tableau IV-1. Analyse microstructurale de l'argile brute.

Tableau IV-2. Analyses physiques de l'argile brute.

Tableau IV-3. Traitements thermiques choisis pour l'argile.

Tableau IV-4. Liaisons caractéristiques de l'argile obtenues à partir des spectres IRTF.

Tableau IV-5. Caractéristiques du clinker.

Tableau IV-6. Valeurs des modules caractéristiques du clinker utilisé.

Tableau IV-7. Analyse chimique du gypse (en % massique).

Tableau IV-8. Formulations utilisées pour les ciments.

Tableau IV-9. Optimisation du TTh par les résultats des techniques utilisées.

Tableau IV-10. Différentes formulations choisies pour les ciments.

Tableau IV-11. Analyse chimique des différentes variantes de ciment (en % massique).

Tableau IV-12. Degré d'hydratation (en %) des différentes variantes de mortier à 2, 7 et 28 j.

Tableau IV-13. Evolution des quantités de Portlandite (g/g de ciment) dans les variantes de mortier avec le temps.

Tableau IV-14. Compositions chimiques et caractéristiques physiques des ciments utilisés.

Tableau IV-15. Caractéristiques physiques du sable.

Tableau IV-16. Caractéristiques physiques du gravier.

Tableau IV-17. Caractéristiques physico-chimiques du superplastifiant Cimfluid 2002

Tableau IV-18. Formulation adoptée pour 1 M³ de béton.

Tableau IV-19. Propriétés physiques des bétons.

Tableau IV-20. Propriétés thermiques des bétons.

Tableau IV-21. Comparaison visuelle entre les différents cycles de chauffage.

Tableau IV-22. Effet des hautes températures sur les résistances à la compression des bétons.

Tableau IV-23. Effet des hautes températures sur la masse des bétons.

INTRODUCTION GENERALE :

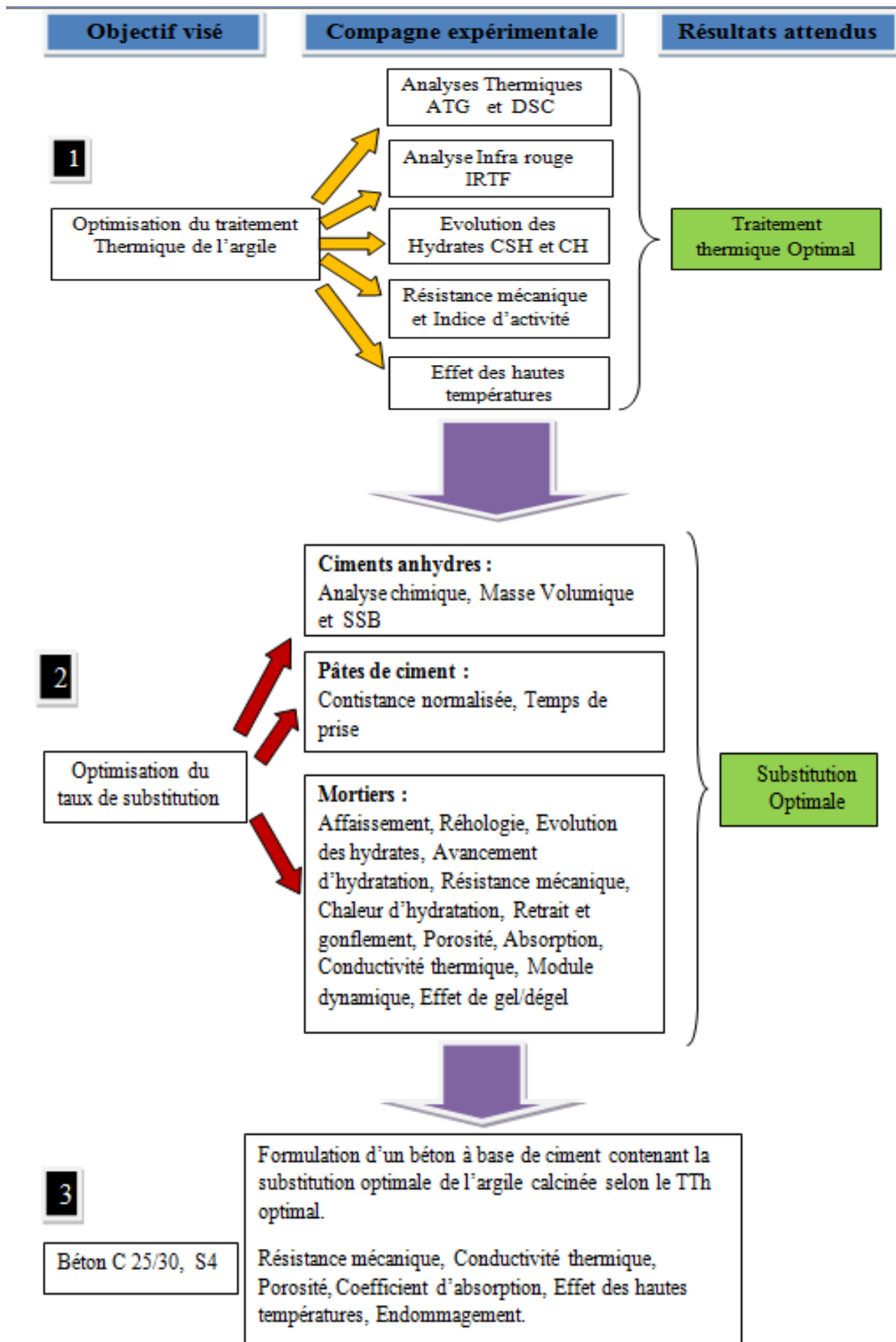
En Algérie, la production et la consommation de béton sont en forte augmentation. Bien que la disponibilité des agrégats ne constitue pas le souci majeur des constructeurs, la crise de ciment n'a pas cessé de l'être. Le pays a connu plusieurs crises de ciment, son prix a connu une hausse de 100%, dont la cause a été tout simplement l'insuffisance de production.

Les deux grands acteurs dans le domaine de l'industrie cimentaire en Algérie, sont : le group public GICA et l'entreprise internationale LAFARGE. Ils produisent actuellement près de 14 millions de tonnes par an, dont la grande partie est le CEM II 42,5. Les ajouts actifs utilisés présentent aussi un souci pour les fabricants. Une seule ressource pour le laitier (Hadjar), de même pour la pouzzolane (Beni saf), pas de MK ni fumée de silice ni cendres volantes. Pour ceci, les usines utilisent souvent des ajouts inertes tels que le calcaire et le tuf.

Notre travail porte sur l'élaboration d'un nouveau matériau qui peut servir comme ajout dans la fabrication du ciment ou comme addition au ciment dans la confection des bétons. L'utilisation de cette addition peut participer à la réduction des quantités de CO₂ émises lors de la fabrication du clinker, comme elle peut réduire la consommation de ciment jusqu'à 10%.

Indépendamment de l'aspect industriel de cette recherche, un autre objectif purement scientifique est visé. Les pouzzolanes artificielles obtenues par calcination des argiles ont suscité l'intérêt de plusieurs chercheurs ces dernières années. A travers leurs travaux, le lecteur prend la conviction qu'une pouzzolane artificielle n'est à l'origine, qu'une argile kaolinitique, ce qui donne l'impression qu'aucune autre argile ne peut produire une pouzzolane artificielle. Nous voulons, à travers cette étude, menée sur une argile exempte du kaolin, initier une méthodologie sur l'obtention, après calcination, des pouzzolanes à partir d'autres minéraux argileux tels que la muscovite, l'illite et la chlorite.

La valorisation de cette argile, dans la fabrication d'un éco-ciment, ne peut être bénéfique qu'après connaître son traitement thermique optimal et son taux de substitution idéal. Pour cela, il a fallu étudier l'évolution de son caractère pouzzolanique et les changements survenus sur sa microstructure en fonction des traitements thermiques qu'elle a subis. A l'issue de cette étape, la recherche sur le pourcentage optimal de l'argile qui peut être incorporé dans le ciment a été abordée. La présence de notre ajout, que ce soit dans les mortiers ou dans les bétons, a fait l'objet également des études d'endurance et d'endommagement sous certaines conditions extrêmes de températures et de gel/dégel. L'organigramme suivant résume les démarches suivies lors de cette valorisation.



Pour ce faire, le travail présenté dans ce mémoire est composé de quatre chapitres. Le premier chapitre aborde une brève description du ciment, dans laquelle, la composition, le processus de fabrication et les mécanismes d'hydratation ont été exposés. Le chapitre se termine par quelques notions sur l'état des lieux de l'industrie cimentaire en Algérie.

Après avoir parlé sur les ajouts utilisés dans la fabrication des ciments, les ajouts pouzzolaniques, notamment artificiels, ont fait l'objet du deuxième chapitre. Dans ce contexte, ces matériaux obtenus, le plus souvent par calcination des argiles, ont été la cible d'une étude bibliographique détaillée, où leurs méthodes d'activation, d'évaluation et leurs avantages ont été cités.

Avant d'entamer les campagnes expérimentales programmées, il a fallu décrire les matériaux à utiliser et les méthodes d'investigation à suivre. Ces deux points ont été l'objectif du troisième chapitre qui a été consacré, d'une manière explicite, à la description des essais de caractérisation des matériaux utilisés et les protocoles expérimentaux menés pour atteindre les objectifs visés pour cette étude.

Les résultats obtenus ont été exposés, interprétés et analysés dans le quatrième chapitre. Des conclusions concernant la température optimale de calcination pour l'argile ainsi que son taux idéal de substitution ont été tirées, les essais menés jusqu'ici n'ont concerné que la valorisation de cette argile dans la confection des mortiers. Dans une autre échelle de valorisation, l'argile calcinée a été utilisée comme ajout au clinker dans la fabrication des bétons. C'est dans la troisième partie de ce chapitre que sont exposés les résultats de cette valorisation. Dans ce chapitre, nous avons évalué les endommagements qu'a subi ces matériaux pouzzolaniques sous l'effet des conditions thermiques imposées.

A travers ce qui a été fait, nous avons pu développer une pouzzolane artificielle à partir d'une argile abondante et peu exploitée dans la région de M'sila en Algérie. Cette utilisation peut présenter une solution vis-à-vis les problèmes environnementaux, liés à la fabrication du ciment, et un moyen pour contrarier à l'insuffisance du ciment, par la substitution du clinker dans le premier cas et à travers le remplacement partiel du ciment dans le deuxième. L'étude nous a permis également, d'acquérir, de comprendre et d'éclaircir plusieurs points liés à l'activation des argiles par traitement thermique, et d'identifier les conditions nécessaires pour avoir une pouzzolane artificielle. Ces conditions sont, essentiellement, en relation avec la microstructure du matériau, sa composition minéralogique et sa teneur en éléments réactifs de silice (SiO_2) et d'alumine (Al_2O_3).

CHAPITRE I :

Généralités sur les ciments

INTRODUCTION :

Le béton est le matériau composite obtenu à partir d'un mélange de granulats de diverses tailles, d'eau et du ciment (peut être remplacé par un autre liant tel que la chaux, le bitume...etc.). C'est le matériau de construction le plus utilisé dans le monde, chaque seconde, sont coulés 190 M³ de béton, soit 6 milliards de M³ par an, ce qui en fait le matériau manufacturé le plus utilisé au monde ⁽¹⁾. Il est aussi le deuxième matériau le plus consommé à travers le monde après l'eau.

Le béton fait partie de notre vie, on le retrouve aussi bien dans les habitations individuelles ou collectives que dans les immeubles industrielles et les ouvrages de génie civil. Parmi ses avantages on cite :

- Facile à fabriquer, peu coûteux et nécessite peu d'entretien.
- Les matériaux nécessaires pour sa fabrication sont très réponsus dans le monde en grandes quantités.
- Il dure très longtemps et il prend toutes les formes qui lui sont données.
- Associé à l'acier, il acquiert des propriétés nouvelles qui en font un matériau de construction aux possibilités immenses (béton armé, béton précontraint).

Quant à lui, le mortier, fortement présent également dans nos constructions, il est indispensable de réunir entre eux les différents éléments (blocs de béton, briques, éléments en béton préfabriqué, etc.). Le mortier de ciment est obtenu par le mélange de liant (ciment), de sable, d'eau et éventuellement d'additions, il a pour but de :

- Solidariser les éléments entre eux.
- Assurer la stabilité de l'ouvrage.
- Comblent les interstices entre les blocs de construction.

Les deux matériaux, béton et mortier s'obtiennent à partir du ciment, leurs performances sont liées à plusieurs paramètres dont, la nature de ciment.

Dans cette partie on va aborder ce caractère liant attribué au ciment. Afin d'y arriver, il est indispensable de donner sa définition, sa composition, sa fabrication, son hydratation, sa normalisation et l'état de l'art concernant l'industrie cimentaire et ses contraintes en Algérie.

⁽¹⁾ : <http://www.planetoscope.com/>

1. LE CIMENT :

Le ciment est un liant hydraulique artificiel qui permet de coller entre eux les grains de sable et les granulats utilisés dans la fabrication des mortiers et des bétons. Historiquement, les Chinois, les Égyptiens, les Mayas construisaient avec des mortiers à base d'une chaux obtenue par cuisson de roches calcaires, suivie d'une extinction à l'eau. Quant à eux, les Romains, fabriquaient des liants hydrauliques. Ils y ajoutaient de la tuile broyée, ce qui a amélioré la prise et le durcissement pour préparer leur "Opus Camentitium".

Le principe est resté longtemps inexplicé et fut un peu oublié jusqu'à ce que, à la fin du 18^{ème} siècle, plusieurs ingénieurs le redécouvrent et cherchent à le comprendre expérimentalement. Dans cette quête, parallèlement aux travaux de John Smeaton, c'est Louis Vicat (1786-1861) qui a découvert les propriétés des mortiers de ciment. Il a travaillé à la mise au point de ce nouveau mortier et est parvenu à isoler une cendre artificielle composée de calcaire et de silice qui devient ciment. Il a expérimenté ensuite son emploi dans les piles du pont de Souillac puis, en 1818, a élaboré la théorie de l'hydraulicité qui précise les proportions des différents composants nécessaires à la constitution du ciment artificiel lors de la cuisson. En 1828, Louis Vicat a réalisé un pont suspendu en ciment, au dessus de la Corrèze, qui a démontré la qualité de son matériau.

C'est ainsi que se met en place la base d'une production industrielle de ciment artificiel. En 1824, l'Écossais Joseph Aspdin a déposé un brevet sur un ciment qui a amélioré la qualité de cette pierre artificielle qui ressemblait aux célèbres pierres des carrières de la péninsule de Portland, situées dans la Manche. En France, un polytechnicien, Pavin de Lafarge, a installé des fours à chaux au Teil, en 1833, et la première usine de ciment a été créée par Dupont et Demarle à Boulogne-sur-Mer en 1848 ⁽¹⁾.

Le ciment Portland est composant principal du béton, auquel il confère un certain nombre de propriétés, et notamment la résistance. En présence d'eau, le ciment forme une pâte qui se fige et durcit, même sous l'eau. Selon la composition et la finesse de la poudre, les propriétés des ciments ne sont pas les mêmes. Sous forme de poudre fine et selon un processus de fabrication approprié, le ciment est obtenu par broyage et cuisson à 1450 °C d'un mélange de calcaire (80%) et d'argile (20%). La matière extraite du four s'appelle *le clinker* et est formée de blocs solides ressemblant à de la lave. Ce clinker est broyé, on lui ajoute du sulfate de calcium sous forme de gypse ou d'anhydrite, à raison de 3 à 5 % (Fig. I-1), le résultat est le ciment. Cette formule classique est celle du ciment dit Portland.

(1) : www.infociment.fr

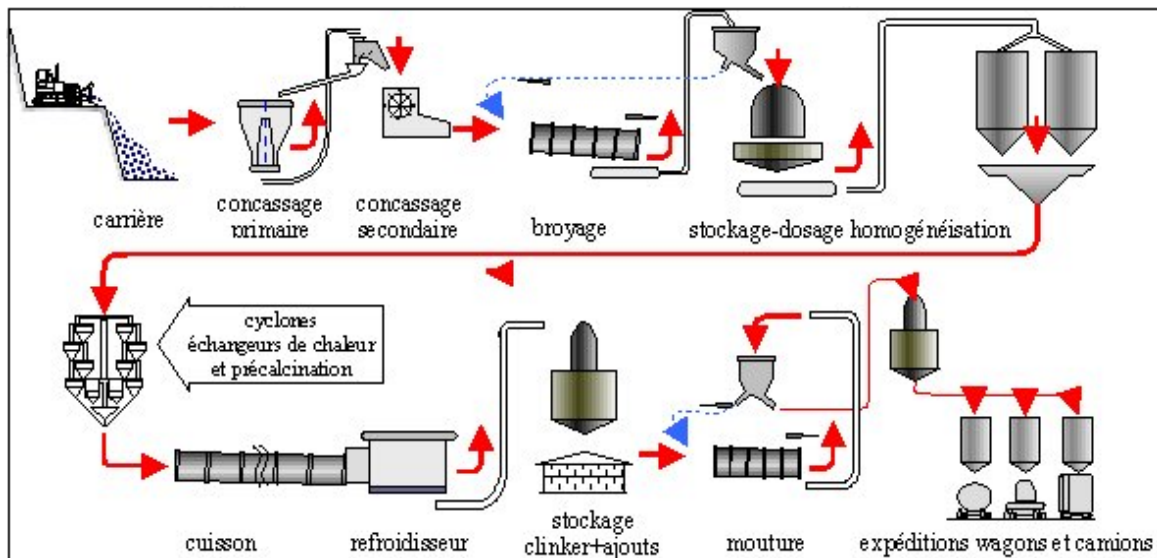


Fig. I-1. Processus de fabrication de ciment.

1.1. Processus de Clinkérisation :

Les diverses étapes dans la formation du clinker peuvent se résumer comme suit [SCK 04] :

- De 20 à 100 °C : évaporation de l'eau libre.
- De 100 à 300 °C : adsorption de l'eau par certains minéraux.
- De 300 à 900 °C : élimination de l'eau chimique (liée) contenue surtout dans l'argile.
- A partir de 500 °C : changement de structure des minéraux silicatés (déshydroxylation).
- De 600 à 900 °C : décarbonatation des calcaires et des dolomies.
- A partir de 800 °C : formation de la bélite (C_2S) et de certaines combinaisons intermédiaires des aluminates et ferrites.
- A partir de 1250 °C : formation de la phase liquide et commencement de formation de C_3S .
- Jusqu'à 1450 °C : fin des réactions de formation de l'alite et cristallisation de l'alite et de la bélite.
- 1300 à 1240 °C : trempe du clinker avec formation de phases vitreuses de l'aluminate et alumino-ferrite de calcium.

1.2. Le Clinker :

Le clinker est une matière pulvérulente, à base de silicate et d'aluminate de chaux, qui renferme principalement :

- Les silicates tricalciques ou Alite ($3 CaO, SiO_2$), ou C_3S . [45 à 65 %]
- Les silicates bicalciques ou Bélite ($2 CaO, SiO_2$), ou C_2S . [15 à 30 %]

- L'aluminat tricalcique ou Célide 2 (3 CaO , Al_2O_3), ou C_3A . [05 à 15 %]
- L'aluminoferrite tricalcique ou Célide 1 (4 CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3), ou C_4AF . [10 à 20 %]

Cette composition minéralogique du clinker est obtenue à partir de la réaction de ses constituants (oxydes) entre eux sous l'effet de cuisson. La composition chimique moyenne qui varie selon les matières premières (Calcaire et argile) peut avoir l'allure présentée dans le **tableau I-1** :

Tableau I-1. Composition chimique moyenne de clinker.

Oxydes	Teneurs (%)	Sources
CaO	55 à 70	Calcaire
SiO ₂	18 à 24	Argile
Al ₂ O ₃	4 à 8	
Fe ₂ O ₃	1 à 8	
MgO	0 à 5	Calcaire et argile
SO ₃	0 à 3	
Alcali (K ₂ O, Na ₂ O)	0 à 2	

1.3. Obtention du ciment :

Après refroidissement, le clinker est stocké dans des silos où l'addition du gypse sera effectuée à un taux de 3 à 5%, cette addition a pour but d'éviter la fausse prise. Pour obtenir un ciment composé, on procède éventuellement à l'addition des ajouts cimentaires (Laitier, pouzzolane, calcaire,...). L'ensemble sera soumis à l'opération de broyage qui s'effectue dans des broyeurs de gros cylindres, chargés de boulets d'acier et mis en rotation. On obtient alors le ciment Portland.

2. L'INDUSTRIE DU CIMENT ET SON IMPACT ENVIRONNEMENTAL :

En 2015, plus de 3,7 milliards de tonnes de ciment ont été produites dans plus de 150 pays, et certaines prévisions font état d'une production annuelle mondiale de 4 milliards de tonnes de ciment, en 2020. Même si le ciment est un produit naturel, constitué principalement de calcaire et d'argile, sa production génère de nombreux impacts environnementaux,

notamment : la consommation importante d'énergie et de matières premières, le rejet de poussières et de certains polluants et l'émission importante de gaz à effets de serre, lors de la combustion des énergies fossiles et la décomposition du calcaire. Pour cette dernière, les émissions de CO₂, qui contribuent à l'effet de serre et au réchauffement climatique, causées par l'industrie du ciment génère à elle seule 5% du CO₂ occasionné par les activités humaines [MIK 13], sachant que la production d'un kg de ciment provoque l'émission de 0,83 kg de CO₂ [TEK 16]. La réduction des émissions de CO₂ passe désormais par la diminution de la part liée à la décarbonatation des matières premières, et le moyen le plus efficace semble être la diminution du ratio clinker/ciment par l'utilisation de ciments composés [CAM 10].

3. HYDRATATION DU CIMENT PORTLAND :

Chimiquement, le terme hydratation regroupe la totalité des réactions qui se produisent quand un ciment anhydre se trouve en contact avec l'eau. Ces réactions sont généralement complexes, elles aboutissent à l'apparition des nouveaux composés appelés *Les Hydrates*. La prise du ciment est le processus d'évolution du système *anhydre* vers un mélange consistant de *phases hydratées* permettant le développement des propriétés mécaniques de la matrice [AHM 03]. Selon Rackel [RAC 11] toutes les phases anhydres du ciment vont réagir, suivant des vitesses différentes, pour former les hydrates représentés dans le **Tableau I-2**.

Tableau I-2. Principaux hydrates formés lors de l'hydratation du ciment Portland [STE 08].

Hydrate	Formule chimique	Notation
Portlandite	Ca(OH) ₂	CH
Silicate de Calcium hydraté	(CaO) _x SiO ₂ (H ₂ O) _y	C-S-H
Trisulfoaluminate de calcium hydraté ou AFt (Ettringite)	[Ca ₆ Al(H ₂ O) ₆], 3SO ₄ , 26H ₂ O	C ₆ A \bar{S} ₃ H ₃₂
Monosulfoaluminate de calcium hydraté AFm	[Ca ₄ Al(OH) ₆], SO ₄ , 6H ₂ O	C ₄ A \bar{S} H ₁₂
Aluminate dicalcique hydraté	(CaO) ₂ Al ₂ O ₃ (H ₂ O) ₈	C ₂ AH ₈
Hydrogrenat	(CaO) ₃ Al ₂ O ₃ (H ₂ O) ₆	C ₃ AH ₆
Aluminate tetracalcique hydraté	(CaO) ₄ Al ₂ O ₃ (H ₂ O) ₁₃	C ₄ AH ₁₃

3.1. Chronologie de l'hydratation :

Lors de la mise en contact eau-ciment, la réaction d'hydratation débute. Elle peut se dissocier en différentes phases successives, dont la plus connue est celle où se succèdent les

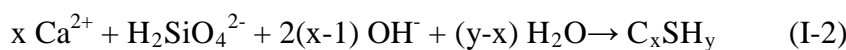
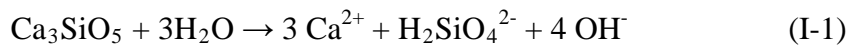
périodes de gâchage, dormante, de pré-prise, d'accélération (ou de prise) et de durcissement.

Henri Le CHATELIER (1887) a décomposé l'hydratation en 3 phases successives :

- La dissolution des constituants de ciment.
- La formation de solutions saturées par rapport aux différents hydrates.
- La précipitation et la cristallisation de ces hydrates dans les vides inters granulaires.

3.1.1. Hydratation des C_3S (Alite) et C_2S (Bélite) [FRA 07] :

La réaction d'hydratation de l'alite se décompose en trois phases :



Dés que le C_3S est en suspension, il se dissout selon l'équation (I-1). Après diffusion des ions, la solution devient saturée puis sursaturée pour former des C_xSH_y de stœchiométries variables notées généralement C-S-H selon l'équation (I.2). Du fait de la continuité d'augmentation en ions de calcium et d'hydroxydes, l'équation (I-3) décrit la précipitation de ceux-ci sous forme de Portlandite. La réaction complète peut se résumer selon l'équation (I-4)

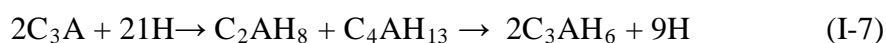
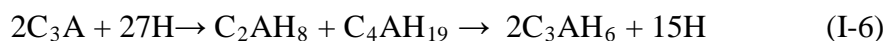


La réaction des C_2S et ses produits d'hydratation sont similaires à ceux cités pour les C_3S . Par ailleurs et contrairement à l'Alite, l'hydratation de la Bélite est généralement plus lente et la Portlandite résultante est plus faible. La réaction complète s'écrit selon l'équation suivante :



3.1.2. Hydratation du C_3A (Célite 2) et effet du gypse (sulfate de calcium) :

Du fait qu'il est très réactif, l'hydratation du C_3A s'effectue très rapidement en présence d'eau pour former des phases hydratées intermédiaires (C_2AH_8 , C_4AH_{19} , C_4AH_{13}) ou encore appelées AFm (Al_2O_3 - Fe_2O_3 -mono). Ces phases évoluent ensuite, sous l'effet d'une température minimale de 30 °C, et disparaissent au profit d'une phase plus stable (Hydrogrenat : C_3AH_6) à une vitesse qui dépend, selon Gmira [AHM 03], de la température, du rapport liquide/solide d'hydratation, de la taille des grains et de la concentration en CO_2 .

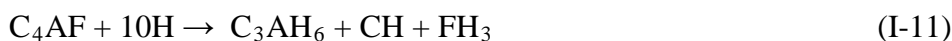
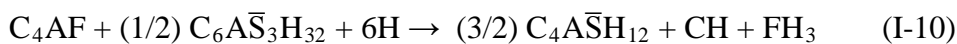
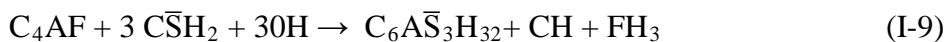


Le gypse est ajouté au clinker afin de régler la prise et éviter le phénomène de fausse prise décrite par les équations (I.6 et 7). Ce dernier réagit avec le C_3A pour donner de l'Ettringite ($C_6A\bar{S}_3H_{32}$). A l'épuisement du gypse, l'ettringite réagit avec le C_3A restant pour donner une phase Afm (monosulfoaluminates de calcium hydraté) (I.8). S'il reste encore du C_3A , il réagit avec ces Afm pour former des composants de moins en moins riches en sulfates.



3.1.3. Hydratation du C_4AF (Célite 1) [PIE 03] :

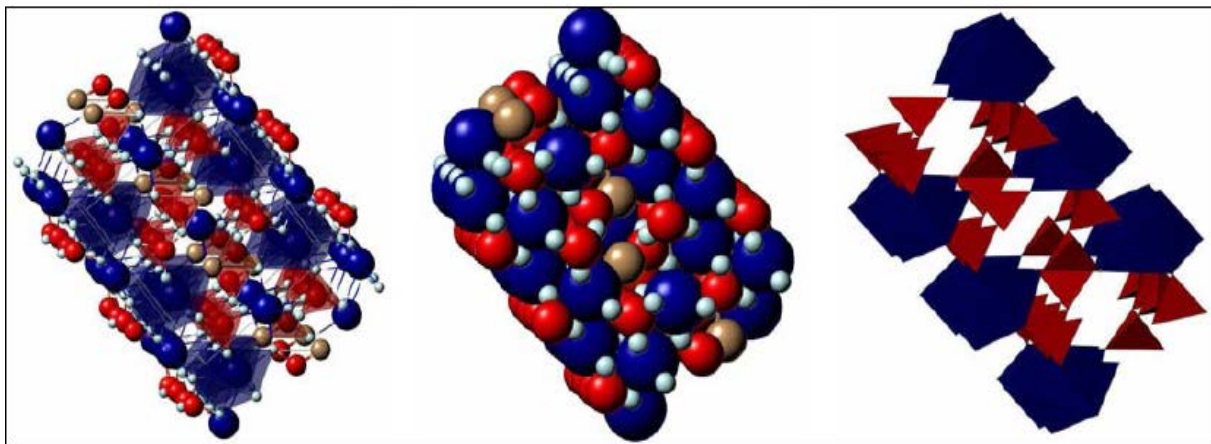
Il est courant de comparer les réactions d'hydratation du C_4AF à celles du C_3A . Les compositions chimiques des produits formés sont en effet semblables, à l'exception des aluminoferrites substitués aux aluminates. Les réactions sont cependant plus lentes dans le cas du C_4AF et libèrent moins de chaleur. La réactivité du C_4AF dépend de sa proportion en fer, une augmentation de celle-ci se traduisant par un ralentissement de l'hydratation du C_4AF . La fraction de fer qui n'a pas réagi au terme des deux réactions initiales (équations I-9 et I-10) se retrouve sous la forme d'hydroxyde de fer amorphe (FH_3), il y a alors également formation de Portlandite et d'ettringite (équation I-11).



3.2. Produits d'hydratation :

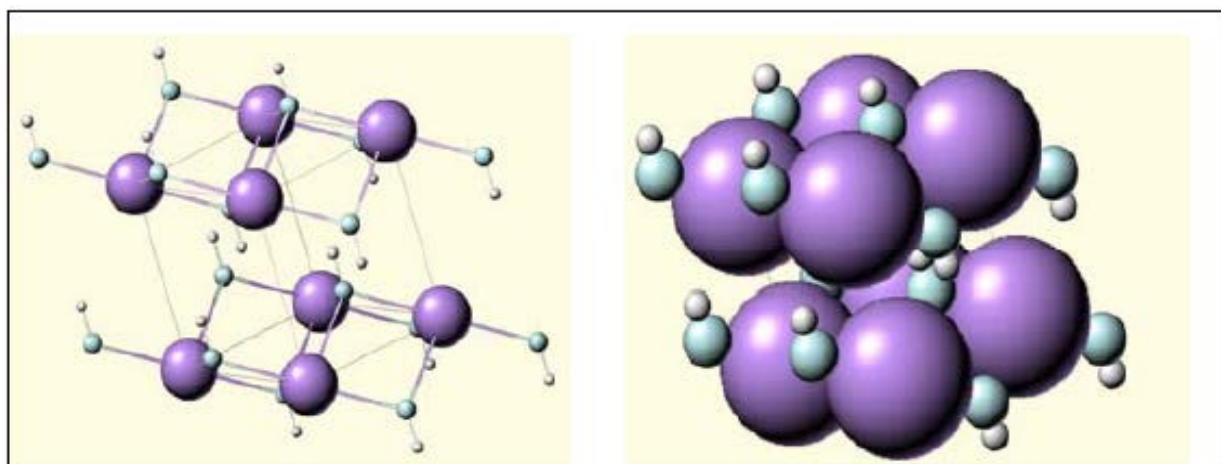
Après l'hydratation d'un ciment, les produits les plus importants sont le gel des silicates de calcium hydratés (Fig. I-2) et la Portlandite (Fig. I-3). Les quantités de C-S-H et de $Ca(OH)_2$ formées dépendent essentiellement du rapport E/C et du temps de réaction. En moyenne, une pâte de ciment hydratée contient de 50 à 70% de C-S-H et de 25 à 27% de $Ca(OH)_2$ de la masse du ciment [IZA 04]. L'hydratation peut générer également jusqu'à 15% de sulfoaluminates AFt et AFm et jusqu'à 14% d'eau libre et des vides. Wild et Khatib [WIL 97] ont montré que cette valeur pour la Portlandite n'est que théorique, expérimentalement ils ont prouvé que l'hydratation ne converti que 20% de la masse du ciment en Portlandite. Cet hydrate très cristallisé est souvent peu important, de point de vue résistance mécanique, contrairement à la durabilité où il joue un rôle très important dans la protection des armatures contre la corrosion. Quant aux C-S-H, responsables des propriétés liantes du ciment, ils sont très peu cristallisés, voire amorphe, d'où on les considère comme un gel. Il s'agit d'un matériau poreux (28% de son volume) et vitreux, contenant une quantité d'eau importante

mais variable, sa structure dépend essentiellement du rapport Ca/Si, plus de 30 modèles de C-S-H sont connus actuellement selon [MAT 14]. Giles [GIL 06] indique que les modèles les plus proches de la nanostructure des C-S-H sont : la **Tobermorite** 14 \AA° ($\text{Ca}_4\text{H}_4\text{Si}_6\text{O}_{18} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ avec $\text{Ca/Si} = 0,66$) et la **Jennite** ($\text{Ca}_8\text{H}_4\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ avec $\text{Ca/Si} = 1,33$). Ces deux modèles cristallins obtenus à partir d'analogies structurales avec des C-S-H naturels, possèdent des structures en feuillet semblables à celle des C-S-H naturels. L'hydratation du ciment peut produire aussi d'autres phases à des teneurs plus inférieures, telles que citées au tableau I-2.



Ca (gros bleu), Si (intermédiaire rouge), OH (intermédiaire marron), O (petit turquoise)

Fig. I-2. Représentation structurale du C-S-H selon Merlino (1999) [FRA 07].



Ca (grosse sphère mauve), O (petite sphère blanche), OH (sphère intermédiaire turquoise)

Fig. I-3. Représentation structurale de la Portlandite selon Henderson (1962) [FRA 07].

3.3. Avancement d'hydratation :

Les bilans réactionnels et la stœchiométrie des réactions d'hydratation du ciment ne sont pas faciles à établir. Parmi les causes principales de cette difficulté on trouve l'hétérogénéité

minéralogique et chimique des composants de ciment que renferme le clinker (C_3S , C_2S , C_3A et C_4AF). A ces constituants majeurs s'ajoutent des composants minoritaires (sulfates, alcalins et chaux libre) et également du gypse, mélangé au clinker lors de son broyage. La seconde difficulté réside dans le caractère très amorphe des principaux produits de l'hydratation du ciment, cas des C-S-H, CAH et CASH, et cristallin pour la Portlandite et l'ettringite (Fig. I-4) [PIE 03].

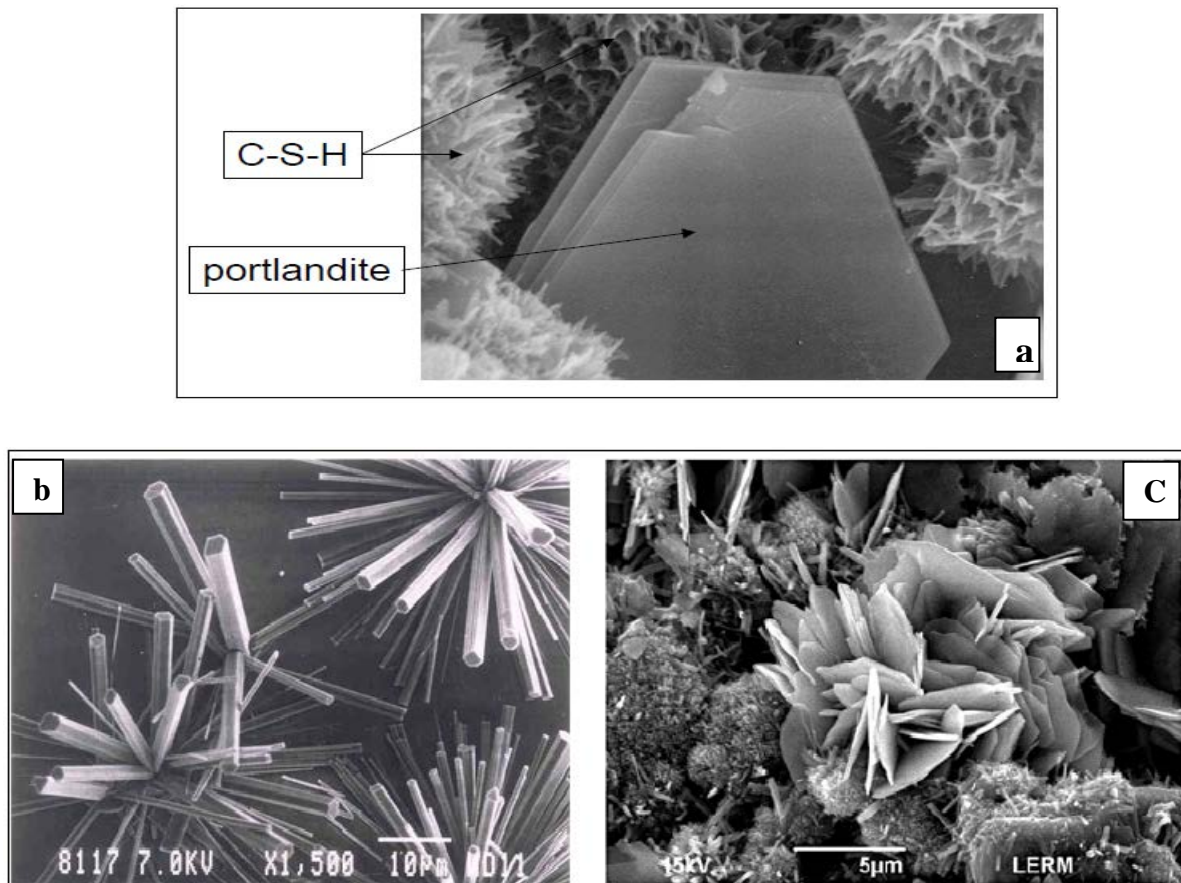


Fig. I-4. Produits d'hydratation observés au MEB : a) C-S-H et CH, b) Ettringite, c) AFm.

Afin de quantifier l'avancement d'hydratation dans une pâte de ciment, des études récentes [PIE 03, MAR 07, AME 09, MAT 10, AKL 11] sont intéressées par ce processus réactionnel, en mesurant ce que l'on appelle : degré d'hydratation. Le degré d'hydratation caractérise l'évolution de la réaction d'hydratation et l'évolution du matériau dans le temps (de la phase fluide vers une phase solide). Il est généralement donné par le rapport entre la masse de l'eau liée à l'hydratation du ciment à un instant donné (t) et la masse d'eau nécessaire pour l'hydratation complète du ciment à temps infini. Pour ce faire, plusieurs méthodes sont proposées dans la littérature, à savoir :

- La diffractométrie aux rayons X (DRX)

- La résonance magnétique nucléaire (RMN)
- Analyses thermiques (ATG, ATD, DSC)
- Les microscopies optique et électronique
- La mesure de la chaleur d'hydratation
- Suivi de la contraction Le Chatelier
- La mesure de la résistance mécanique

4. LE CIMENT PORTLAND COMPOSE :

Le ciment Portland "simple", désigné par CEM I selon la norme NF 197-1, est obtenu en substituant le clinker de 0 à 5% en masse par le sulfate de calcium (gypse). La substitution d'une quantité de clinker (6 à 35% en masse) par des ajouts (additions) permet d'obtenir un ciment Portland composé désigné par la même norme par CEM II (A ou B). D'autres types de ciment peuvent être obtenus en augmentant le taux de substitution. Plusieurs finalités résultent de cette procédure, on cite : la réduction des émissions de CO₂ issues de la fabrication du clinker, la réduction du coût de fabrication, l'amélioration de certaines performances physiques, mécaniques et chimiques des ciments résultants et la valorisation de certains matériaux en tant qu'ajouts comme les déchets et les produits recyclés.

4.1. Les ajouts :

L'utilisation des ajouts dans la fabrication des ciments se diffère selon la nature de l'ajout, le type de ciment voulu et les performances visées pour ce dernier. Les ajouts peuvent être inertes ou actifs, à leur tour, les ajouts actifs peuvent être hydrauliques ou pouzzolaniques. La norme NF 197-1 donne la classification de ces ajouts et des ciments résultants ainsi que les plages de substitution permises (Tab. I-3).

4.1.1. Le laitier des hauts fourneaux (S) :

Silicates de calcium et de magnésium vitrifiés obtenus par refroidissement rapide du laitier fondu provenant de la fusion de minerai de fer dans un Haut Fourneau. Le rapport massique $(CaO + MgO)/(SiO_2)$ doit être supérieur à 1.

4.1.2. Les pouzzolanes (P, Q) :

Substances naturelles siliceuses ou alumino-siliceuses ou une combinaison de celles-ci, elles peuvent être naturelles d'origine volcanique ou artificielle. Les pouzzolanes ne durcissent pas par eux-mêmes lorsqu'elles sont mélangées avec de l'eau mais, lorsqu'elles sont finement broyées, elles réagissent à température ambiante, en présence d'eau, avec

l'hydroxyde de calcium dissous, pour former des composés de silicates de calcium et d'aluminates de calcium générateurs de résistances. La teneur en SiO_2 réactif doit être au moins égale à 25% en masse.

4.1.2.1. Les pouzzolanes naturelles (P) :

Les pouzzolanes naturelles sont en général des matériaux d'origine volcanique ou bien des roches sédimentaires ayant une composition chimique et minéralogique appropriée.

4.1.2.2. Les pouzzolanes artificielles (Q) :

Les pouzzolanes naturelles calcinées sont des matériaux d'origine volcanique, des argiles, des schistes ou des roches sédimentaires, activés thermiquement. Le Métakaolin est obtenu par calcination d'une argile kaolinique, il fait l'objet de la norme NF P18-513, en tant qu'ajout, de pouzzolane artificielle.

4.1.3. Les cendres volantes (V, W) :

Elles sont obtenues par précipitation électrostatique ou mécanique de particules pulvérulentes récupérées dans les filtres des centrales thermiques qui brûlent du charbon.

4.1.3.1. Les cendres volantes siliceuses (V) :

C'est une poudre fine constituée de particules principalement sphériques ayant des propriétés pouzzolaniques. Elle est essentiellement constituée de silice réactive et d'alumine. La proportion d'oxyde de calcium réactif doit être inférieure à 10 % en masse.

4.1.3.2. Les cendres volantes calciques (W) :

C'est une poudre fine ayant des propriétés hydrauliques et/ou pouzzolaniques. Elle est essentiellement constituée d'oxyde de calcium réactif, de silice réactive et d'alumine. La proportion d'oxyde de calcium réactif ne doit pas être inférieure à 10 % en masse. Les cendres volantes calciques peuvent contenir des taux élevés de chaux libre, ce qui provoque l'expansion des mortiers et bétons.

4.1.4. Schistes calcinés (T) :

Ils sont des matériaux résultant du traitement thermique à plus de 800 °C de schistes (bitumineux) dans des fours spéciaux. En raison de la composition des matériaux naturels et du procédé de production, le schiste calciné contient des phases du clinker, principalement du silicate bicalcique et de l'aluminate monocalcique. Il contient également, outre de petites quantités de chaux libre et de sulfate de calcium, des quantités plus importantes d'oxydes réagissant de façon pouzzolanique, notamment SiO_2 . En conséquence, le schiste calciné

finement broyé présente, outre des propriétés pouzzolaniques, des propriétés fortement hydrauliques, comme le ciment Portland.

4.1.5. *Calcaire* :

Sa teneur en CaCO_3 doit être supérieure ou égale à 75 %. On distingue :

- **LL** : Calcaire dont le TOC (Total Organic Carbon) est $< 0,20$ % en masse.
- **L** : Calcaire dont le TOC est $< 0,50$ % en masse.

L'objectif de cette distinction réside dans le fait qu'un béton confectionné avec un ciment contenant des proportions élevées en calcaire à haute teneur en TOC risque de ne pas accuser une haute résistance au gel-dégel.

4.1.6. *Fumée de silice (D)* :

La fumée de silice provient de la réduction de quartz de grande pureté par du charbon dans des fours à arc électrique utilisés pour la production de silicium et d'alliages de ferrosilicium, elle est formée de particules sphériques contenant au moins 85 % en masse en silice amorphe.

Tableau I-3. Types de ciment selon la norme NF 197-1.

Principaux types	Notation des 27 produits (types de ciment courant)	Composition (pourcentage en masse) ³⁾											Constituants secondaires		
		Constituants principaux													
		Clinker	Laitier de haut fourneau	Fumée de silice	Pouzzolanes		Cendres volantes		Schiste calciné	Calcaire					
K	S	D ^{b)}	Naturelle P	Naturelle calcinée Q	Siliceuse V	Calcaire W	T	L	LL						
CEM I	Ciment Portland	CEM I	95-100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5	
	Ciment Portland au laitier	CEM III/A-S	80-94	6-20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM III/B-S	65-79	21-35	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
	Ciment Portland à la fumée de silice	CEM III/A-D	90-94	—	6-10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
	Ciment Portland à la pouzzolane	CEM III/A-P	80-94	—	—	6-20	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM III/B-P	65-79	—	—	21-35	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM III/A-Q	80-94	—	—	—	6-20	—	—	—	—	—	—	—	0-5
CEM III/B-Q		65-79	—	—	—	21-35	—	—	—	—	—	—	—	0-5	
CEM II	Ciment Portland aux cendres volantes	CEM III/A-V	80-94	—	—	—	—	6-20	—	—	—	—	—	0-5	
		CEM III/B-V	65-79	—	—	—	—	21-35	—	—	—	—	—	0-5	
		CEM III/A-W	80-94	—	—	—	—	—	6-20	—	—	—	—	0-5	
		CEM III/B-W	65-79	—	—	—	—	—	21-35	—	—	—	—	0-5	
	Ciment Portland au schiste calciné	CEM III/A-T	80-94	—	—	—	—	—	—	6-20	—	—	—	0-5	
		CEM III/B-T	65-79	—	—	—	—	—	—	21-35	—	—	—	0-5	
	Ciment Portland au calcaire	CEM III/A-L	80-94	—	—	—	—	—	—	—	6-20	—	—	0-5	
		CEM III/B-L	65-79	—	—	—	—	—	—	—	21-35	—	—	0-5	
		CEM III/A-LL	80-94	—	—	—	—	—	—	—	—	6-20	—	0-5	
		CEM III/B-LL	65-79	—	—	—	—	—	—	—	—	—	21-35	0-5	
	Ciment Portland composé ^{c)}	CEM III/A-M	80-94	← 6-20 →									0-5		
		CEM III/B-M	65-79	← 21-35 →									0-5		
CEM III	Ciment de haut fourneau	CEM III/A	35-64	36-65	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5	
		CEM III/B	20-34	66-80	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5	
		CEM III/C	5-19	81-95	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5	
CEM IV	Ciment pouzzolanique ^{c)}	CEM IV/A	65-89	—	← 11-35 →					—	—	—	0-5		
		CEM IV/B	45-64	—	← 36-55 →					—	—	—	0-5		
CEM V	Ciment composé ^{c)}	CEM V/A	40-64	18-30	—	← 18-30 →		—	—	—	—	—	0-5		
		CEM V/B	20-38	31-50	—	← 31-50 →		—	—	—	—	—	0-5		

5. FABRICATION DES CIMENTS EN ALGERIE :

L'industrie cimentaire en Algérie est régie par le Groupe Industriel des Ciments d'Algérie GICA présent sur le marché avec ses 12 usines à travers le territoire Algérien (Fig. I-5). Il ambitionne de porter sa capacité de production annuelle de ciment à 18.5 millions de tonnes à l'horizon 2017, contre 11,5 millions de tonnes en 2014, à travers l'extension de 02 cimenteries existantes et l'implantation de 4 nouvelles (www.gica.dz). Le marché contient également 6,5 millions de tonnes/ an produites par la deuxième compagnie cimentaire en Algérie, Groupe Lafarge.

Malgré ces efforts, le secteur des BTP accuse un grand déficit et insuffisance dans ce produit. Ainsi, la facture d'importation des ciments par l'Algérie a connu une hausse inédite, voire gonflée, ces dernières années, ce qui a créé une véritable crise. Ce fait a influé négativement sur l'avancement et la réalisation de plusieurs infrastructures. Il a également entravé la concrétisation de nombreux projets.

La fabrication de ciment en Algérie est réglementée par la norme Algérienne NA 442-2000 homologue à la norme européenne EN 197-1. Bien que le ciment Portland ordinaire CEM I n'est plus produit en Algérie, ça fait une vingtaine d'années, la plus part des usines publiques produisent un CEM II/A 42,5 en utilisant comme ajout : le calcaire, le laitier des hauts fourneaux (provient d'El Hadja à Annaba) ou la pouzzolane naturelle de Beni Saf. Le groupe public GICA alimente le marché également par le ciment Portland pour milieux agressifs CEM I 42,5 connu par CRS. D'autres produits existent mais avec des domaines d'utilisation très limités, tels que le ciment Blanc, le ciment pétrolier....

Quant à lui, le groupe Lafarge produit : (www.lafarge-dz.com)

- **SARIE** Ciment ultra haute performance CPJ – CEM II/A 52,5
- **MATINE** Ciment pour béton exigeant CPJ – CEM II/B 42,5R
- **CHAMIL** CPJ – CEM II/B 32,5 R
- **MOHTARIF** CPJ – CEM II/B 32,5 R
- **MOKAOUEM** Ciment pour béton en milieux agressifs CPJ – CEM III/B 42,5
- **MALAKI** CPJ – CEM II / A-L 52,5N Ciment pour béton et mortier colorés

La figure ci-dessous représente la distribution des différentes cimenteries sur le territoire national. Elle donne une idée sur les possibilités d'approvisionnement dans chaque région du pays en matière de ciment.

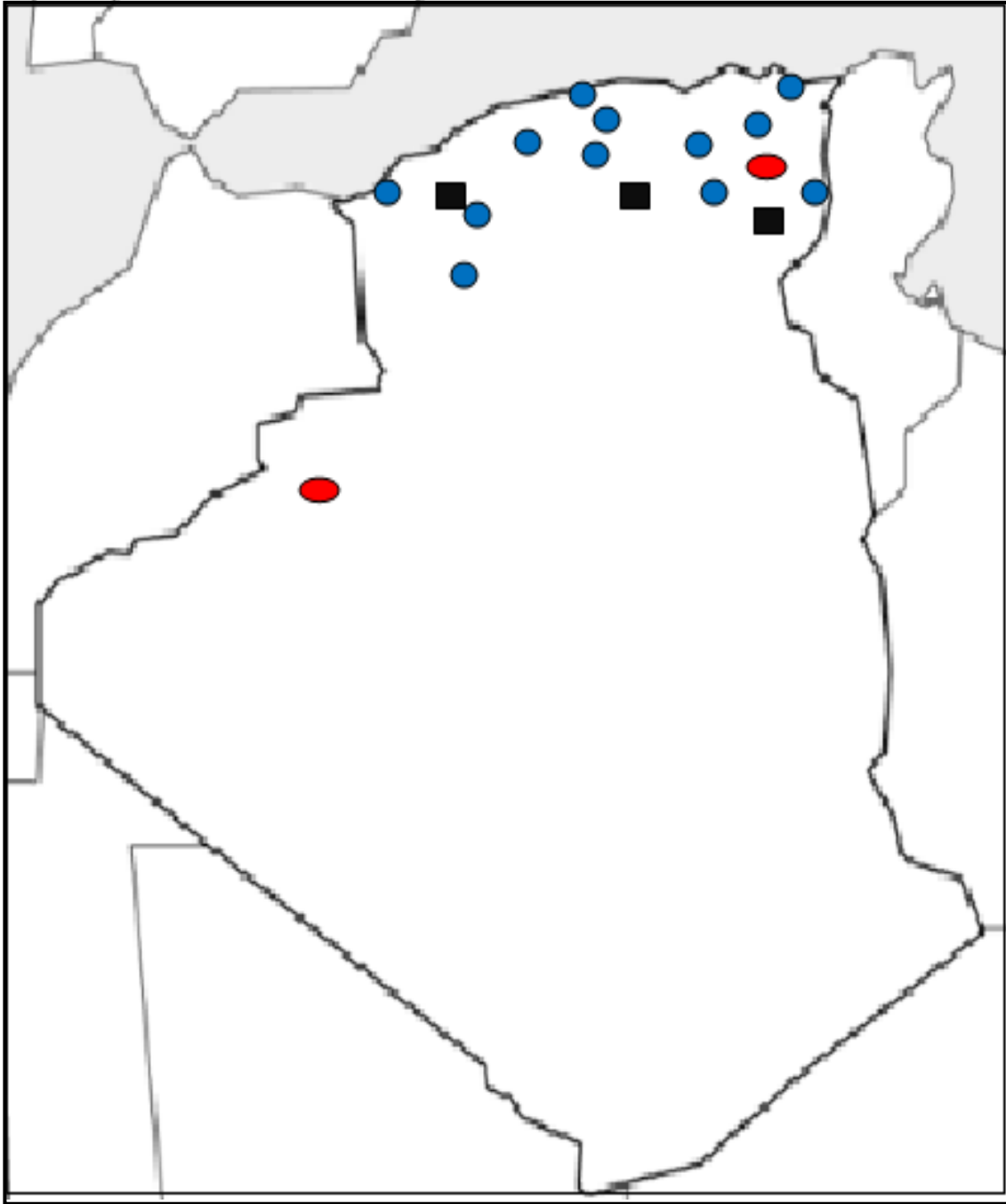


Fig. I-5. Distribution des cimenteries en Algérie (2016).

- Usine publique opérationnelle (GICA).
- Usine publique (Gica) programmée.
- Usine opérationnelle Lafarge.

Annexe : Différentes cimenteries du groupe Gica (www.gica.dz).

Société des ciments de Sour El Ghozlane (SCSEG-Bouira) :

- Capital: 1,9 milliard DA: 65% GICA, 35% Buzzi Unicem (Italie).
- Date d'entrée en production: 1983.
- Capacité nominale de production : 1 million de tonnes de ciment/an.
- Production en 2014: 1,01 million de tonnes.

Société des ciments de la Mitidja (SCMI-Blida) :

- Capital: 1,4 milliard DA: 65% GICA, 35% Lafarge (France).
- Date d'entrée en production: 1975.
- Capacité nominale de production : 1 million de tonnes de ciment/an.
- Production en 2014: 1,06 million de tonnes.

Société des ciments de Zahana (SCIZ-Mascara) :

- Capital: 1,92 milliard DA: 65% GICA, 35% Asec cement compagny (Egypte).
- Date d'entrée en production: 1976.
- Capacité nominale de production : 1,2 million de tonnes de ciment/an.
- Production en 2014: 710.558 tonnes.

Société des ciments de Hamma Bouziane (SCHB-Constantine) :

- Capital: 2,2 milliards DA.
- Date d'entrée en production: 1982.
- Capacité nominale de production: 1 million de tonnes/an.
- Production en 2014: 1,01 million de tonnes.

Société des ciments de Tebessa (SCT) :

- Capital: 2,7 milliards DA.
- Date d'entrée en production: 1995.
- Capacité nominale de production: 500.000 tonnes/an.
- Production en 2014: 368.815 tonnes.

Société des ciments d'Ain El Kebira (SCAEK-Sétif) :

- Capital: 2,2 milliards DA.
- Date d'entrée en production: 1978.
- Capacité nominale de production: 1 million de tonnes/an.
- Production en 2014: 1,31 million de tonnes.

Société des ciments de l'Algérois (SCAL) :

- Capital: 1 milliard DA.
- Date d'entrée en production: 1914 et rénovée en 1958.
- Capacité nominale de production: 450.000 tonnes/an.
- Production en 2014: 152.834 tonnes.

Société des ciments de Saida (SCIS) :

- Capital: 1,05 milliard DA.
- Date d'entrée en production: 1979.
- Capacité nominale de production: 500.000 tonnes/an.
- Production en 2014: 564.000 tonnes.

Société des ciments d'Ain Touta (SCIMAT-Batna) :

- Capital: 2,25 milliards DA.
- Date d'entrée en production: 1986.
- Capacité nominale de production: 1 million de tonnes/an.
- Production en 2014: 1,07 million de tonnes.

Société des ciments de Hadjar Soud (SCHS-Annaba) :

- Capital: 1,55 Milliard DA, 65% GICA, 35% Buzzi Unicem (Italie).
- Date d'entrée en production: 1973.
- Capacité nominale de production: 950.000 tonnes de ciment/an.
- Production en 2014: 1,07 million de tonnes.

Société des ciments de Béni Saf (SCIBS-Ain Temouchent) :

- Capital: 1,8 milliard DA, 65% GICA, 35% Pharaon group (Arabie Saoudite).
- Date d'entrée en production: 1978.
- Capacité nominale de production: 1,2 million de tonnes/an.
- Production en 2014: 1,17 million de tonnes.

Entreprise des ciments d'Ech-Cheliff (ECDE) :

- Capital: 6,24 milliards DA.
- Date d'entrée en production : 1^{ème} ligne 1978, 2^{ème} ligne 1980.
- Capacité nominale de production: 2 millions de tonnes/an.
- Production en 2014: 2,03 millions de tonnes.

CHAPITRE II :

Les pouzzolanes artificielles obtenues par calcination des argiles

INTRODUCTION :

Le ciment Portland composé CEM II est obtenu par la substitution d'une partie du clinker par un ajout selon les prescriptions de la norme NF 197-1. Bien que cette substitution permette de réduire le coût de fabrication du ciment et ses émissions de CO₂, notamment celles occasionnées par la décomposition du calcaire, composant majeur de clinker, elle peut présenter d'autres avantages également.

La valorisation de certains matériaux dans l'industrie cimentaire et l'amélioration de certaines performances des ciments composés résultants, sont aujourd'hui les principaux objectifs des fabricants à travers l'utilisation des additions dans la matrice cimentaire. Les recherches effectuées dans ce contexte ont permis d'exploiter, en plus des matériaux naturels traditionnels (tuf, calcaire, sable de dune, pouzzolanes naturelles,...), plusieurs types de déchets et sous produits. On peut citer par exemple: le laitier des hauts fourneaux, la fumée de silice, les cendres volantes [FRI 00a], les déchets de verre [LOU 12, SCH 08], les boues de l'industrie papetière [VEG 14], les boues de curage et de dragage des ouvrages d'eau [CHI 16, TAN 15], les sédiments marins [BEN 15], les médicaments périmés ⁽¹⁾, les déchets pneumatiques ⁽¹⁾, de brique [GON 09], de carrelage et marbre [MAS 16], les déchets végétaux et animaux [KAN 14], etc. Ces études ont également accordé à quelques additions le pouvoir d'améliorer certaines performances physicomécaniques de ces ciments composés par rapport aux ciments Portland sans ajout. La résistance mécanique, la résistance aux attaques chimiques, la porosité, la perméabilité, l'ouvrabilité, la résistance aux hautes températures, le comportement vis-à-vis les cycles de gel/dégel, etc., sont des caractéristiques positivement affectées par l'incorporation de ces ajouts dans les ciments.

Selon leur effet, les ajouts présentent deux mécanismes d'action. Le premier est physique lié à leur finesse, qui est généralement plus importante que celle du ciment Portland, ce qui leur permet de densifier la pâte de ciment en conduisant à un empilement plus compact des grains solides [KAD 04]. Le second est d'ordre chimique, caractérisé par leur pouvoir de participer dans le processus d'hydratation du mélange. Selon leurs natures, les ajouts peuvent être inertes ou actifs. Les premiers ne présentent aucun effet sur le processus d'hydratation du ciment du fait qu'ils ne participent pas dans les réactions chimiques, d'où ils ne peuvent jouer que le rôle de remplissage en les considérant comme des granulats dans la matrice, c'est le cas des fillers calcaire par exemple.

⁽¹⁾ : www.lafarge.dz

Les ajouts actifs, qui n'ont pas une capacité liante à eux même, ont la particularité de pouvoir participer dans le processus d'hydratation de telle sorte que le résultat final de l'hydratation soit modifié. De ceci, le laitier des hauts fourneaux, la fumée de silice, les cendres volantes, les pouzzolanes, etc., sont considérés, selon la norme NF 197-1, comme ajouts actifs.

L'activité de ces ajouts peut se manifester selon deux procédés, le procédé d'activité hydraulique, comme le laitier et les cendres volantes calcique, et le procédé d'activité pouzzolanique, comme le cas de la fumée de silice, des cendres volantes et des pouzzolanes. Ces dernières sont obtenues à partir des sédiments volcaniques (pouzzolane naturelle) ou bien artificiellement par un traitement approprié sur certaines argiles.

1. DEFINITION DES POUZZOLANES :

Pour leurs constructions, les Romains se servaient d'un tuf zéolitique qu'ils trouvaient au pied du mont Vésuve, à Pouzzoles, d'où le nom de pouzzolane sous lequel était alors connu ce matériau [MOU 05]. Lorsque des matériaux semblables, qui réagissaient avec la chaux, furent découvert en Allemagne, en France, en Espagne et dans d'autre partie du monde, le terme pouzzolane fut employé pour désigner tout matériau, quelle que soit son origine géologique, qui formait par mélange avec de la chaux, un produit liant. Après l'invention du ciment Portland, les mélanges pouzzolanes – chaux ne sont plus utilisés, car le ciment portland offre des caractéristiques mécaniques plus importantes et fait prise et durci dans des périodes plus courtes.

L'hydratation du ciment Portland produit principalement des C-S-H et de Portlandite. L'utilisation de la pouzzolane comme adjuvant ou comme ajout dans la fabrication de ciment permet de déclencher cette réaction pouzzolane – chaux, conduisant à la production des nouveaux composants à caractère liant, d'où l'effet pouzzolanique [MAS 93, SEN 14].

Christelle Bich [CHR 05] a défini les pouzzolanes comme étant des matériaux, dépourvus de propriétés hydrauliques propres, capables de fixer l'hydroxyde de calcium en présence d'eau pour donner des hydrates analogues de ceux du ciment Portland. Cette propriété se constate à des degrés variables dans les matériaux riches en silice libre non quartzeuse, quelle que soit leur origine : matériaux naturels (gaize, diatomites, cendres volcaniques), ou artificiels (cendres volantes, fumées de silice, argiles calcinées, cendres de balles de riz, etc.).

Selon la norme NF 197-1, les pouzzolanes sont des substances naturelles siliceuses ou silico-alumineuses, ou une combinaison de celles-ci. Elles ne durcissent pas par eux-mêmes

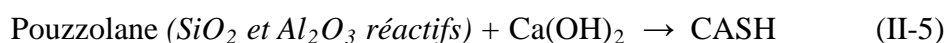
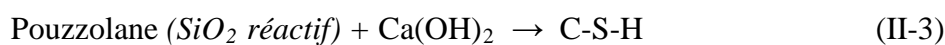
lorsqu'elles sont mélangées avec de l'eau mais, lorsqu'elles sont finement broyées, elles réagissent à température ambiante, en présence d'eau, avec l'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dissous, pour former des composés de silicates de calcium (C-S-H) et d'aluminates de calcium (CAH) générateurs de résistances. Ces composés sont comparables à ceux formés lors du durcissement des matériaux hydrauliques. Les pouzzolanes sont composées essentiellement de SiO_2 et Al_2O_3 réactifs. La partie restante contient de l'oxyde de fer (Fe_2O_3) et d'autres oxydes, la proportion de CaO réactif est négligeable vis-à-vis du durcissement. La teneur en SiO_2 réactif dans une pouzzolane doit être au moins égale à 25% en masse.

De ce fait, la pouzzolane est tout matériau non liant en lui même, ayant une microstructure, naturelle ou issue d'un traitement, qui permet à ses composants réactifs (SiO_2 et Al_2O_3) de réagir avec la Portlandite aux cours de l'hydratation du ciment. La réaction de pouzzolane avec la Portlandite se diffère, en matière de vitesse et de quantité, d'une pouzzolane à l'autre. Antoni [ANT 12] a montré par ses recherches menées sur une pouzzolane artificielle de Métakaolin, utilisée en substitution de ciment à 30%, qu'après 90 jours il n'y avait plus de Portlandite dans la pâte de ciment. Cette consommation a pour conséquence l'apparition des nouveaux hydrates de nature liante tels que : C-S-H, CAH et CASH, selon les équations suivantes [CHA 95] :

Hydratation du ciment Portland:



En présence d'eau (Réactions pouzzolaniques) :



2. CLASSIFICATION DES POUZZOLANES :

Les matériaux pouzzolaniques peuvent être classés en deux catégories principales, naturelles et artificielles. Cette classification est adoptée par plusieurs chercheurs et normes mondiales, notamment la NF 197-1.

2.1. Pouzzolanes naturelles :

Les pouzzolanes naturelles sont des matériaux possédant leur propriété pouzzolanique à leur état naturel, elles sont de structure alvéolaire et de couleur noir, grise ou rouge (Fig. II-1). Le recours à des traitements, comme thermique, n'est que pour améliorer leur pouzzolanité. Elles sont d'origine volcanique (scories, basaltes, magma, etc.) ou sédimentaire. Exemple : Scories volcaniques, Tufs volcaniques, terres de Diatomée, schistes siliceux, Perlite, etc. [ERD 13, JAC 65].



Fig. II-1. Exemple de pouzzolane naturelle.

2.2. Pouzzolanes artificielles :

Les pouzzolanes artificielles sont obtenues par traitement (le plus souvent thermique) de certaines argiles ou certaines pouzzolanes naturelles à faible activité pouzzolanique. Le traitement thermique a pour but de modifier la microstructure de ces argiles, ce qui leur permet d'acquérir une activité pouzzolanique leur permettant de réagir avec la chaux. On distingue :

- **Les sous produits pouzzolaniques** : comme la fumée de silice, les cendres volante, déchets des terres cuites (brique et tuile)...etc.
- **Les argiles calcinées** : la calcination à des températures qui se différent d'une argile à l'autre permet d'avoir une pouzzolane artificielle. L'argile kaolinique est largement étudiée, on a montré qu'on peut avoir du Métakaolin à partir de la calcination du kaolin entre 500 et 800 °C.

D'autres techniques peuvent conduire à la production des pouzzolanes artificielles ou l'amélioration de l'activité des pouzzolanes naturelles, telles que mécanique (broyage prolongé) [ALE 14], chimique (activateurs chimiques) [MEC 05] et hydro thermique

(chauffage puis agitation continue) [DJO 11], mais le recours à ces procédés reste très limité vis-à-vis le procédé thermique.

Dans le reste de ce travail, nous allons étudier les pouzzolanes artificielles obtenues par calcination des argiles. Pour cette raison, la structure argileuse sera analysée afin de voir le secret de ce comportement pouzzolanique attribué à certaines substances argileuses. L'effet des traitements thermiques ainsi que les changements chimiques et minéralogiques qui l'accompagnent seront abordés. Le but sera d'identifier les principaux paramètres qui gouvernent le pouvoir pouzzolanique des argiles calcinées.

3. LES ARGILES :

Le mot argile vient du grec *argilos* dérivé de *argos* qui désigne *blanc*, ou du latin *argila*, couleur du matériau utilisé en fabrication de céramique, d'où la nomination d'argile. Les argiles sont des matériaux sédimentaires de la couche superficielle de l'écorce terrestre, obtenus par dégradation physique (gel, cristallisation de sels,..) et altération par l'hydrolyse des minéraux des roches éruptives et magmatiques (granites et basaltes) sous l'action physique et chimique des eaux de surface. Ces résidus détritiques sont déplacés par voie glaciaire, fluviale ou éolienne et se déposent dans les bassins de sédimentation. Les argiles sont utilisées par l'homme depuis des millénaires par la plupart des civilisations, ce qui fait de cette substance le matériau le plus anciennement utilisé. Leurs utilisations se diversifient entre les matériaux de construction (ciment, parpaing, céramique, brique, tuile...), les produits pharmaceutiques et cosmétiques, la poterie...etc.

L'argile, cette poudre qui devient plastique quand elle contient suffisamment d'eau, et passe à un état plus durci après séchage, est composée principalement de minéraux à grains fins dont la taille est inférieure à 2 μ m. La plus part de ces minéraux sont des aluminosilicates ayant une structure sous forme de feuillets, appelés les phyllosilicates [BRI 14], les argiles peuvent contenir d'autres minéraux de nature différente, tels que les carbonates, les feldspaths, le gypse et le Quartz. Dans la littérature, la taille des grains argileux n'est pas bien précise, des cristaux des minéraux argileux puissent être plus gros que 2 μ m, alors que d'autres éléments, puissent être plus petits mais ils n'appartiennent pas à la famille des phyllosilicates (comme le Quartz). Les phyllosilicates sont obtenus à partir d'un empilement de feuillets entrecoupé par un espace appelé espace interfoliaire.

Les phyllosilicates sont principalement constitués de silicium, aluminium, oxygène et ions d'hydroxyles. La superposition des couches formées à partir de ces composants dans une

structure donnée est traduite par un arrangement cristallographique approprié [ZHO 13]. C'est au niveau de la structure cristalline que ces minéraux argileux se différencient.

3.1. Minéraux argileux phylliteux :

Les phyllosilicates (aluminosilicates ayant une structure en forme de feuillets) sont des minéraux argileux plus ou moins hydratés. Structuralement, les phyllosilicates sont constitués d'une superposition de tétraèdres de silice et d'octaèdres d'alumine (ou de magnésium). Le tétraèdre silicique $[\text{SiO}_4]^{4-}$ se forme d'un ion de silicium (Si^{4+}) lié à quatre atomes d'oxygène (O^{2-}) présentant les sommets du tétraèdre (Fig. II-2a). Les atomes d'oxygène des sommets supérieurs (oxygènes apicaux) sont ionisés et peuvent former des liaisons avec d'autres composants (cations) tels que : K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , etc.

La couche tétraédrique (T) est constituée de tétraèdres reliés par les sommets. L'assemblage de six tétraèdres dans le plan forme une cavité hexagonale dite *siloxane*, dont le centre est occupé par un groupe d'hydroxyle [BEN 07], d'où la couche tétraédrique est caractérisée par le nombre de ces tétraèdres assemblés, et définie par la formule $n[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ (Fig. II-2b).

L'octaèdre de Gibbsite $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3+}$ fait entourer l'ion Al^{3+} par six relations d'hydroxyle OH^- (ou d'oxygène O^{2-}) (Fig. II-3a), l'octaèdre de Brucite est obtenu en substituant l'alumine par l'ion Mg^{2+} . De même, l'assemblage des octaèdres forme des hexagones dans un plan, ce qui présente une couche octaédrique (O), dont les 2 plans extérieurs ne comprennent que des ions OH^- (Fig. II-3b).

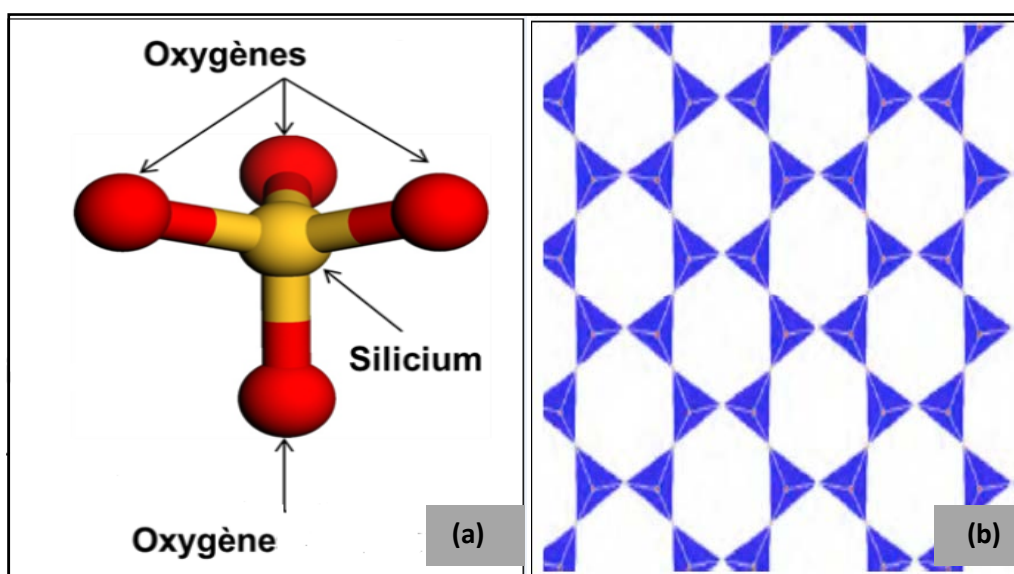


Fig. II-2. Représentation d'un tétraèdre d'oxyde de silicium $[\text{SiO}_4]^{4-}$ (a) [BRI 14] et d'une couche de tétraèdres (T) $n[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ (b).

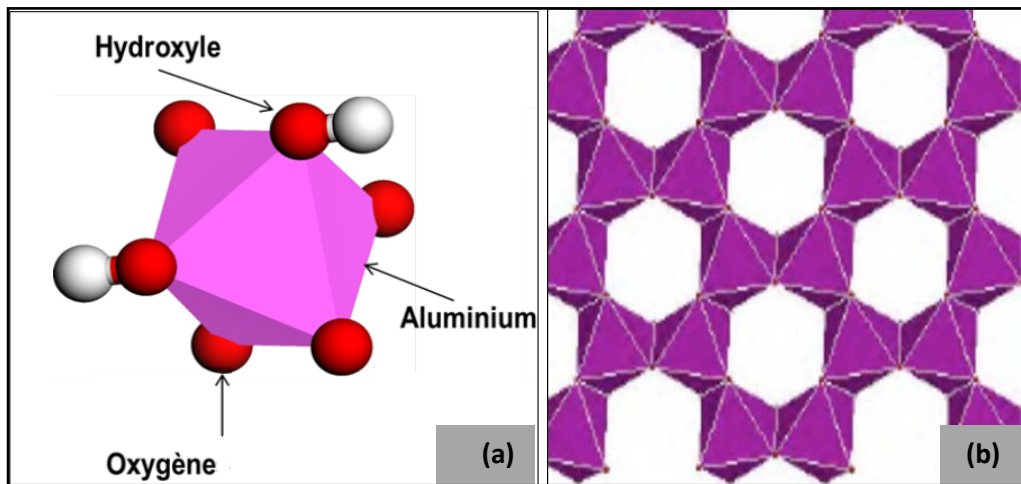


Fig. II-3. Représentation d'un Octaèdre de gibbsite (a) [BRI 14] et d'une couche Octaédrique (b).

Les couches octaédriques O et tétraédriques T sont liées par les anions d'oxygène O^- ou d'hydroxyles OH, l'ensemble de ces couches présente un feuillet (Fig. II-4). Un feuillet élémentaire résulte de l'arrangement planaire de réseaux tétraédrique et octaédrique, selon cet arrangement des couches T et O, le type structural du feuillet élémentaire est établi.

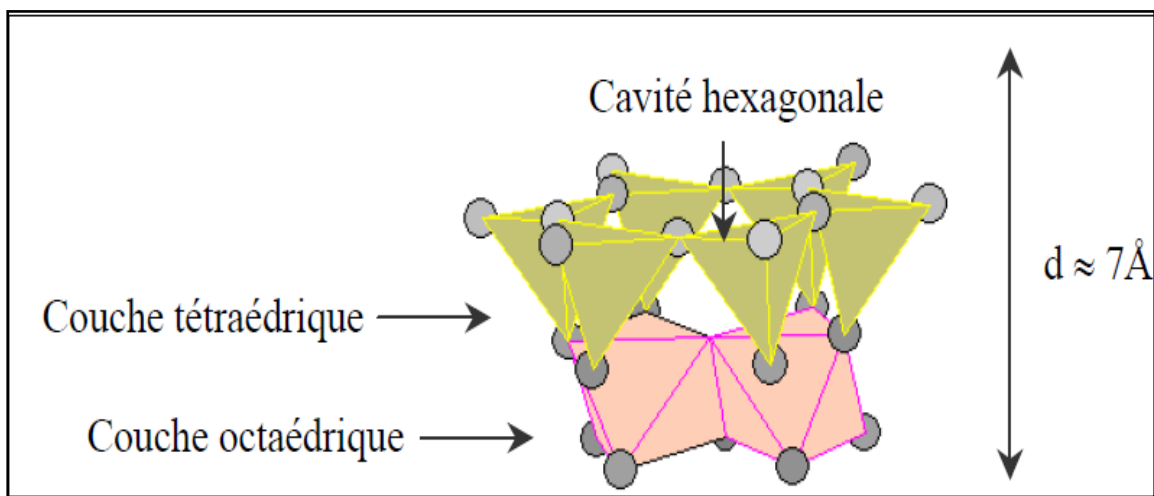


Fig. II-4. Exemple de superposition des couches T et O dans un feuillet de Kaolinite (1 couche T + 1 couche O) avec un espace interfoliaire de 7 Å° [FAY 07].

Les feuillets sont séparés entre eux d'un espace appelé espace interfoliaire. C'est à travers la structure du feuillet, la composition des couches, les cations, les substitutions et l'espace interfoliaire qu'on distingue entre les phyllosilicates. Dans sa forme la plus simple, la différenciation entre les minéraux phylliteux, établie le plus souvent par la diffraction des rayons X DRX, est basée sur la distinction entre les différents arrangements des couches T et O (Fig. II-5).

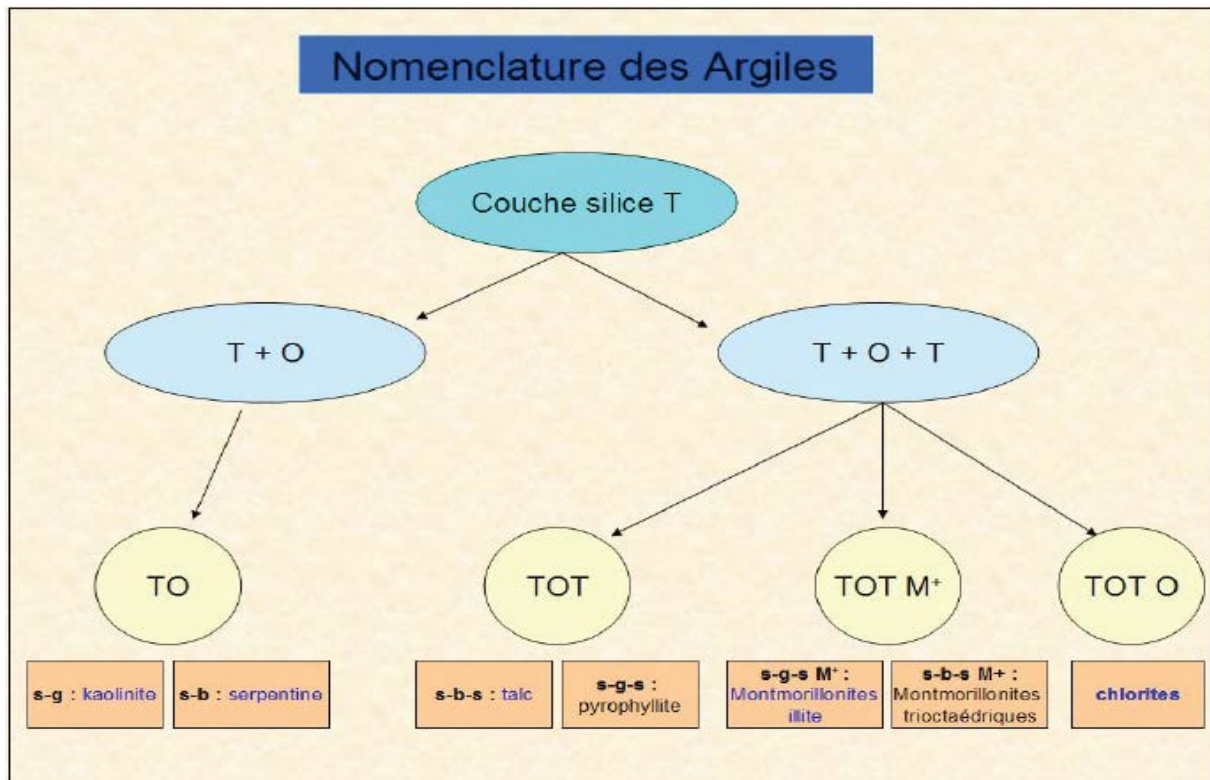


Fig. II-5. Nomenclature des argiles [FAB 06].

Les substitutions d'atomes sont fréquentes dans les phyllosilicates, les atomes de silicium de la couche T peuvent être remplacés par les ions Al^{3+} , de même, les atomes métalliques (Al ou Mg) de la couche O peuvent être remplacés par des ions de valence inférieure, ce qui induit un déficit de charge. Afin de rétablir son état de neutralité électrique, le feuillet adsorbe des cations dans son espace interfoliaire. Ce dernier, qui se trouve vide en cas de neutralité électrique, est occupé donc par des cations de Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , dont le rôle est de rétablir l'électro-neutralité du système et d'assurer les liaisons avec les feuillets voisins. En fonction de la densité de leur charge, ces cations interfoliaires peuvent ou non s'hydrater en présence d'eau, ce qui subdivise les phyllosilicates en deux catégories : **non gonflant** (Kaolin et talc sans charge permanente et sans cation interfoliaire), et **gonflant** (minéraux présentant des substitutions intermédiaires : montmorillonite, vermiculite, sépiolite...) [MAL 05].

3.2. Ordre et désordre des feuillets d'un minéral phylliteu :

Le minéral phylliteu est une succession d'empilement de ses feuillets élémentaires. L'arrangement des couches T et O, identifiable par la DRX, attribue au minéral sa structure cristalline appropriée. La phase cristalline des phyllosilicates présente, dans le réseau chimique, les positions définies et régulières des différents composants. L'état ordonné se définit lorsque dans le feuillet, les molécules se rangent les unes par rapport aux autres, selon

une disposition géométrique régulière : celle-ci dépend de leur forme et des points où s'exercent plus particulièrement les forces intermoléculaires. L'absence d'ordre et de régularité donne naissance au désordre et à une phase mal cristallisée, peu cristalline ou amorphe.

3.3. Les liaisons atomiques dans les phyllosilicates :

L'électronégativité d'un élément, qui désigne la force d'attraction que peut exercer cet élément sur les électrons d'une liaison, prend des valeurs entre 4 et 0,7 selon l'échelle de Pauling. C'est la différence d'électronégativité qui désigne la nature de liaison entre deux éléments, si cette différence est importante (supérieur à 1,7), l'électron sera attiré par un atome particulier, donc la liaison est dite ionique, et si elle est faible (inférieur à 1) la liaison est donc covalente. Dans les phyllosilicates, les atomes se lient entre eux pour former des molécules, ces liaisons plus ou moins solides sont de trois types [CHR 05] :

3.3.1. La liaison covalente :

Il s'agit d'une liaison chimique dans laquelle, deux atomes partagent deux électrons, où chaque atome s'engage par un électron de sa couche externe, ou bien les deux électrons viennent du même atome. Le doublet d'électrons formé lie les deux atomes, comme dans le cas des atomes de silicium et d'oxygène (Si – O). La liaison covalente peut être simple (partage de 2 électrons), double (4é) ou triple (6 électrons partagés).

3.3.2. La liaison ionique :

Contrairement à la précédente, on ne parle pas ici d'un électron partagé, mais plutôt d'un transfert d'électron. Son principe est qu'un ion de charge positive (cation) est attiré vers un ion de charge négative (anion) sous l'effet des forces électrostatiques (ou de Coulomb). Du fait de la différence d'électronégativité entre les deux ions, cette liaison est polarisée présentant un pôle négatif et un pôle positif. Les liaisons ioniques sont plus faibles et faciles à briser par rapport aux liaisons covalentes.

3.3.3. La liaison covalente polarisée :

C'est le cas intermédiaire des deux précédents, dans lequel la différence d'électronégativité est entre 1 et 1,7. La liaison est alors dite covalente polarisée (ou ionique partielle), dans laquelle, les électrons n'appartiendront pas à un élément spécifique, Ils restent plutôt près de l'élément le plus électronégatif. C'est le cas des liaisons Al – O légèrement ioniques ce qui

explique en partie qu'il soit possible de superposer une couche hexagonale et une couche compacte. De ce fait, la liaison Al – O se rompt plus facilement que celle covalente Si – O.

La stabilité de l'édifice d'un minéral phylliteu est assurée à travers les liaisons interfoliaires qui lient les atomes d'hydrogène et oxygène. C'est à la surface d'un feuillet, où se loge un atome d'hydrogène, que cette liaison aura lieu avec l'un des atomes d'oxygènes apicaux de la couche tétraédrique SiO₄ du feuillet suivant. Il subit alors l'attraction des atomes d'oxygène des deux couches (liaison de Van der Waals) et il est à l'origine de la liaison entre les feuillets [CHR 05].

3.4. L'eau dans les phyllosilicates :

Le déficit de charge créé suite à la substitution isomorphique dans les feuillets est compensé par la présence de cations aux surfaces et dans l'espace interfoliaire, et éventuellement d'adsorption d'eau. La présence d'eau dans l'espace interfoliaire dépend du déficit de charge et de l'affinité des cations (présents dans l'espace interfoliaire) envers les molécules d'eau [BRI 14]. Les minéraux phylliteux contiennent deux types d'eau :

3.4.1. L'eau Adsorbée :

C'est une eau qui n'entre pas dans la structure chimique du minéral. Elle est physiquement liée et prend place à la surface des particules du minéral, ou à l'intérieur de sa structure en engendrant une liaison plus forte. L'eau adsorbée peut être éliminée par un simple chauffage à des températures qui varient entre 80 et 300 °C [FAY 07].

3.4.2. L'eau de constitution :

Contrairement à la précédente, l'eau de constitution d'un phyllosilicate a une liaison chimique avec ses composants. Elle ne peut être éliminée qu'à des températures qui varient selon le minéral phylliteu entre 400 et 900 °C. Ces températures dépendent fortement de la nature des liaisons des groupements hydroxyles dans la structure du phyllosilicate [FAY 07]. Cette eau se décompose selon [FAB 06] en 2 types : eau interfoliaire liée aux cations et à la surface, et une eau non liée formant une deuxième couche pour la précédente.

4. COMPORTEMENT THERMIQUES DES PHYLLOSILICATES :

Sous l'effet de la température, les analyses thermiques (ATD, ATG et DSC) permettent de suivre le comportement des phyllosilicates et d'identifier les différentes plages de température causant des transformations dans la structure élémentaire du minéral. Ces analyses présentent une technique qui permet de détecter l'occurrence de réactions thermiques qui se produisent suite à l'échauffement d'un minéral phylliteu. D'une façon générale, les phyllosilicates manifestent 3 phénomènes principaux lors d'une analyse thermique sous des températures entre 20 et 1000 °C, à savoir :

4.1. La déshydratation :

C'est le phénomène lié au départ de l'eau physiquement liée. L'élimination de cette eau donne lieu à un pic endothermique sur le thermogramme ATD (ou DSC) suivi par une perte de masse sur l'analyse thermogravimétrique. Généralement les plages de température de cette variation structurale s'étalent de 80 jusqu'à 300 °C. La déshydratation ne modifie pas la structure élémentaire du minéral.

4.2. La déshydroxylation :

Sous des températures plus intéressantes, qui débutent de 400 °C, l'eau chimiquement liée commence à s'évaporer en laissant des pics endothermiques et une perte de masse sur les spectres des analyses thermiques. Cet accident thermique, nommé déshydroxylation, nécessite une température optimale qui diffère d'un minéral à l'autre (Tab. II-1).

La déshydroxylation est donc, la réaction par laquelle les hydroxyles structuraux des minéraux sont éliminés. Il se forme alors des phases quasi-stables qui ne se réorganisent qu'à des plus hautes températures ou sous l'effet du milieu extérieur. Cette réaction comprend deux étapes principales : la dissociation des hydroxyles OH en O^{2-} et H^+ qui se combinent pour former des molécules d'eau (déshydroxylation au sens strict) puis élimination de l'eau du réseau cristallin. La formation simultanée d'eau à travers tout le volume du minéral désorganise sa structure et favorise la formation d'une phase faiblement ordonnée [FAY 07].

Dans de nombreux cas, la déshydroxylation conduit à l'élaboration de phases stables à des températures bien inférieures aux températures de recristallisation. La structure et la texture de ces phases sont en fonction des températures et des mécanismes mis en jeu lors de la déshydroxylation. Cette nouvelle phase donne naissance à une structure désordonnée «amorphe au sens des rayons X » mais qui peut posséder un ordre à l'échelle locale [KAR 02].

Tableau II-1. Températures optimales de déshydroxylation pour certains minéraux.

Minéraux Phylliteux :	Traitement thermique optimal
<ul style="list-style-type: none"> • Illite : $(K, H_3O)(Al, Mg, Fe)_2 (Si, Al)_4 O_{10}[(OH)_2, (H_2O)] \rightarrow 3,5 H_2O\uparrow + (K)(Al, Mg, Fe)_2 (Si, Al)_4 O_{10,5}$ 	700 °C [TET 11] ≥ 800 °C [CHA 06] 850 °C [HAB 09] 900 °C [BUC 09], [NIS 16] 930 °C [CHA 00]
<ul style="list-style-type: none"> • Montmorillonite : $(Na, Ca)_{0,3} (Al, Mg)_2 Si_4 O_{10}(OH)_2 nH_2O \rightarrow (n+1)H_2O\uparrow + (Na, Ca)_{0,3} (Al, Mg)_2 Si_4 O_{11}$ 	800 °C [HAB 09] ≥ 800 °C [CHA 06] 830 °C [CHA 00]
<ul style="list-style-type: none"> • Sepiolite : $Mg_4 Si_6 O_{15}(OH)_2 .6H_2O \rightarrow 7H_2O\uparrow + Mg_4 Si_6 O_{16}$ 	800 °C [UNA 98] 810 °C [CIN 11] 830 °C [CHA 96]
<ul style="list-style-type: none"> • Smectite : $(K, Ca)(Si_4, Al)O_{10} (Al, Mg, Fe, Ti)(OH)_2 \rightarrow H_2O\uparrow + (K, Ca)(Si_4, Al)O_{11} (Al, Mg, Fe, Ti)$ 	750 °C [SEI 13] 900 °C [NIS 16] 930 °C [CHA 00] 950 °C [BUC 09]
<ul style="list-style-type: none"> • Muscovite : $K Al_2 (Si_3 Al) O_{10} (OH)_2 \rightarrow H_2O\uparrow + KAl_2 (Si_3 Al)O_{11}$ 	700 °C [TET 11] 850 °C [BEN 08] 1000 °C [MIR 11]
<ul style="list-style-type: none"> • Bentonite : 	700 – 950 °C [TAY 15] 720 °C [CAG 09] 750 °C [CHO 16]
<ul style="list-style-type: none"> • Chlorite $(Fe, Mg, Al)_6 (Si, Al)_4 O_{10} (OH)_8 \rightarrow 4H_2O\uparrow + (Fe, Mg, Al)_6 (Si, Al)_4 O_{14}$ 	700 °C [SAN 08] 800 °C [VIL 93]

4.3. La recristallisation :

Contrairement aux deux premiers, ce phénomène ne manifeste que pour certains minéraux phylliteux (comme le kaolin). Il s'agit d'une variation dans la microstructure du minéral, caractérisée par un pic exothermique (ATD et DSC) non accompagné d'une perte de masse (ATG), ce qui est attribué habituellement à la réorganisation structurale sous des températures qui débutent de 900 °C.

Cette variation structurale correspond à une recristallisation des phases initialement déshydroxylées, elle peut se faire, selon Karine et Gridi [KAR 02, FAY 07], soit par une réorganisation complète du réseau cristallin (comme dans le cas de transformation de kaolinite en mullite) ou partielle dont la réorganisation n'est pas importante (cas de transformation du talc en enstatite).

Remarque :

Les modifications structurales dues au chargement thermique, citées ci-dessus, concernent les phyllosilicates. Les argiles, en tant que matériaux qui peuvent englober une diversité de minéraux, autres que phylliteux, peuvent donner lieu lors d'une telle analyse, à d'autres accidents thermiques de nature endothermique, comme la décarbonatation (600 à 900 °C) ou exothermique (fusion, oxydation, existence de matière organique, etc.).

5. LA CALCINATION :

La calcination est le procédé qui consiste à mettre le matériau (argile) dans une enceinte thermique (four) sous un chargement thermique défini, apporté par l'air chaud, pendant un temps approprié. La température envisagée par ce traitement permet au matériau d'acquérir les changements microstructuraux nécessaires pour passer d'une allure cristalline initiale à un état désordonné (amorphe) issu de sa déshydroxylation. Une mauvaise calcination peut entraîner soit une sur-cuisson (recristallisation) soit une sous-cuisson (déshydroxylation incomplète).

La calcination peut être effectuée selon deux procédés, traditionnel et flash. Le procédé traditionnel dit lent, dure généralement plusieurs heures pour assurer une déshydroxylation totale du matériau. Le transfert de chaleur dans les fours traditionnels est assuré par le volume important d'air chaud en contact de façon constante avec les matériaux. Plusieurs types des fours traditionnels existent actuellement, on site : les fours rotatifs, à étages, à vis, à lit mobile

ou fixe [CHR 05]. Avant toute calcination lente, trois paramètres doivent être parfaitement maîtrisés afin d'assurer un bon traitement thermique pour le matériau étudié, à savoir :

- **La température de consigne** : C'est la température maximale que peut atteindre un cycle thermique, elle varie d'un phyllosilicate à l'autre. Sa détermination est très importante pour assurer la déshydroxylation complète du matériau [CHR05, CHA 09].
- **Le temps de maintien** : Il présente le temps de séjour de l'échantillon sous la température maximale. Il peut constituer un facteur déterminant pour la procédure de calcination [CHR 05, MOH 11].
- **La vitesse de montée en température** : Elle doit être plus faible que possible. Une calcination accélérée peut engendrer une mauvaise distribution du flux de chaleur, d'où une déshydroxylation incomplète [CHI 16].

Le procédé de calcination flash est une méthode de traitement thermique plus rapide, qui ne dure que quelques secondes. Elle nécessite une installation spéciale adéquate à chaque type de matériau selon sa nature, les transformations chimiques et minéralogiques voulues et le produit final envisagé [RAC 11]. En matière de recherche, le recours à la calcination flash reste limité vu que l'acquisition de ces installations n'est pas à la portée de tous les centres de recherche et laboratoires des universités.

6. DESHYDROXYLATION DES MINÉRAUX ARGILEUX :

L'objectif de cette partie sera d'établir les mécanismes de transformations structurales des feuillets de quelques phyllosilicates (illite, muscovite et chlorite) soumis à des traitements thermiques conduisant à leur déshydroxylation. Il s'agit des minéraux phylliteux chauffés au-dessus d'une certaine température (entre 500 °C et 900 °C) qui s'altèrent en perdant leurs groupements OH^- , et subissent des modifications dans leurs structures de feuillet. Selon Muller [FAB 04], 4 groupes hydroxyles OH^- quittent le feuillet (saut de protons d'un groupe OH^- vers un groupe voisin) par maille, pour former 2 molécules d'eau et laisser place à 2 oxygènes dits oxygènes résiduels, O^{2-} , selon la réaction (II-6) :



Les minéraux sus cités ont été choisis du fait de leur présence dans l'argile étudiée dans ce travail, la littérature fournit beaucoup de modèles de déshydroxylation notamment pour le kaolin transformé en Métakaolin [CHR 05, FAY 07, GAR 95]. Bien que le principe de libération des hydroxyles au cours de l'opération de déshydroxylation soit le même, quelque

soit la nature du phyllosilicate, c'est la structure initiale du matériau et la nature des liaisons de ses hydroxyles qui fait varier le mécanisme de ce changement structural d'un minéral phylliteu à l'autre.

6.1. Muscovite :

La muscovite est une espèce minérale appartenant au groupe des silicates, sous groupe (T-O-T) des phyllosilicates, composée de silicate hydroxylé, d'aluminium et de potassium. C'est le minéral le plus commun du groupe des micas, dans lequel deux couches T sont réunies par une couche O contenant des anions supplémentaires de OH^- ou F^- et des cations de Al^{3+} ou Mg^{2+} . La muscovite est appelée aussi mica potassique ou mica blanc elle est transparente et blanchâtre lorsqu'elle est pure, mais les impuretés qu'elle contient souvent la colorent en gris ou en violacé. Chaque tétraèdre partage trois sommets (oxygène) avec les tétraèdres voisins, le quatrième sommet de chaque tétraèdre assure la liaison avec un cation d'une couche octaédrique. Les couches octaédriques comportent, chacune, deux groupements d'hydroxyles (OH) et quatre oxygènes apicaux. Le déficit de charge du feuillet causé par la substitution très ré pondue des ions Si^{4+} des sites T par les ions Al^{3+} , est compensé par la présence d'ions K^+ dans l'espace interfoliaire (de distance élémentaire comprise entre 9,9 et 10,1Å). Chimiquement, sa réaction de déshydroxylation prend l'allure suivante :

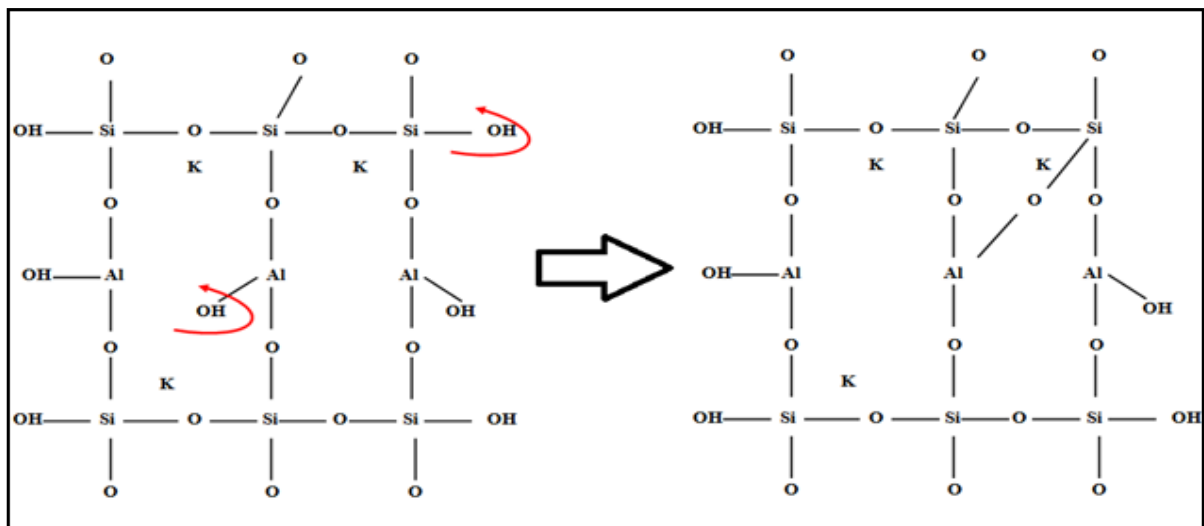


Fig. II-6. Modèle de déshydroxylation de la muscovite.

6.2. Illite :

C'est un minéral argileux très répandu dans la terre, il appartient aussi au groupe des micas avec trois couches (T-O-T). Comme la muscovite, des substitutions de Si^{4+} par des ions Al^{3+} peuvent avoir lieu dans la plupart des couches T de l'illite, ce qui cause une charge négative

compensée généralement par des ions de potassium K^+ avec de fortes liaisons. L'illite contient un peu moins de potassium mais plus d'eau que la muscovite. C'est pour ça que ces deux minéraux sont très souvent associés, la différenciation entre ces deux minéraux se fait également par la présence d'ions de magnésium et/ou sodium dans l'illite. Une légère différence entre leurs espaces interfoliaires peut aussi être constatée.

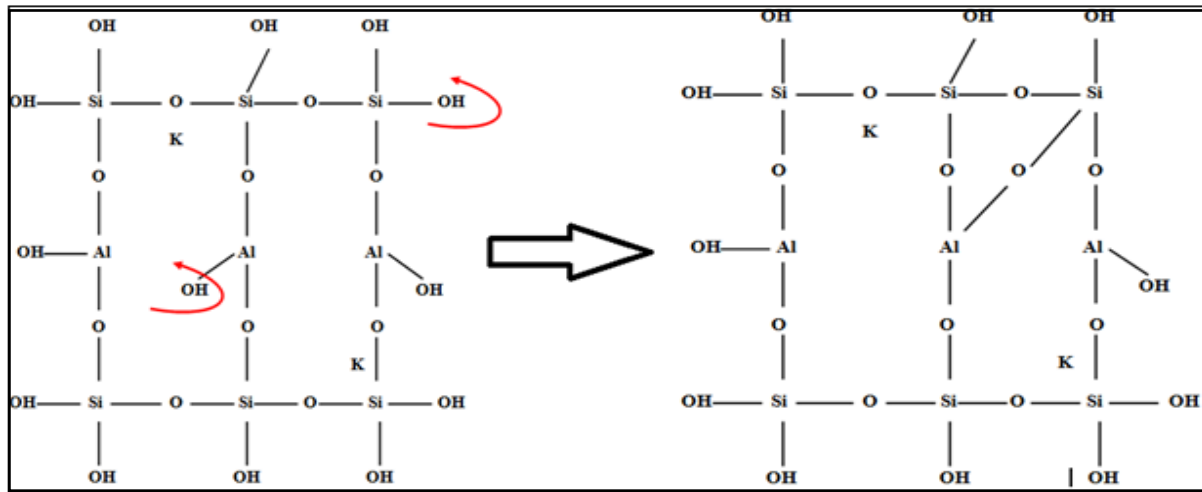
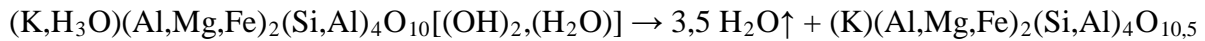
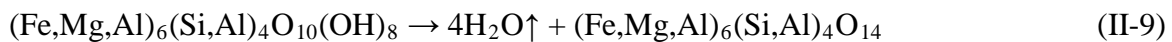


Fig. II-7. Modèle de déshydroxylation de l'illite.

6.3. Chlorite :

La chlorite est un phyllosilicate constitué de feuillets analogues à ceux des micas et de l'alternance d'un feuillet à structure de brucite $Mg(OH)_2$, d'où la désignation (T-O-T) ou (T-O-T-O). L'espace interfoliaire est de 14,1 Å, l'eau sous forme d'hydroxyle présente 10 à 14% de la masse de chlorite dont la coloration est d'un vert plus ou moins foncé avec un éclat nacré à gras. La maille contient 8 atomes de (Si et Al) et 12 atomes de (Mg, Fe, Al) situés au centre d'octaèdres à sommets O ou OH. Le déficit de charge dû au remplacement des ions Si^{4+} par Al^{3+} en position tétraédrique est compensé par le remplacement de nombre égal d'ions Mg^{2+} par Fe^{2+} ou Al^{3+} en position octaédrique.



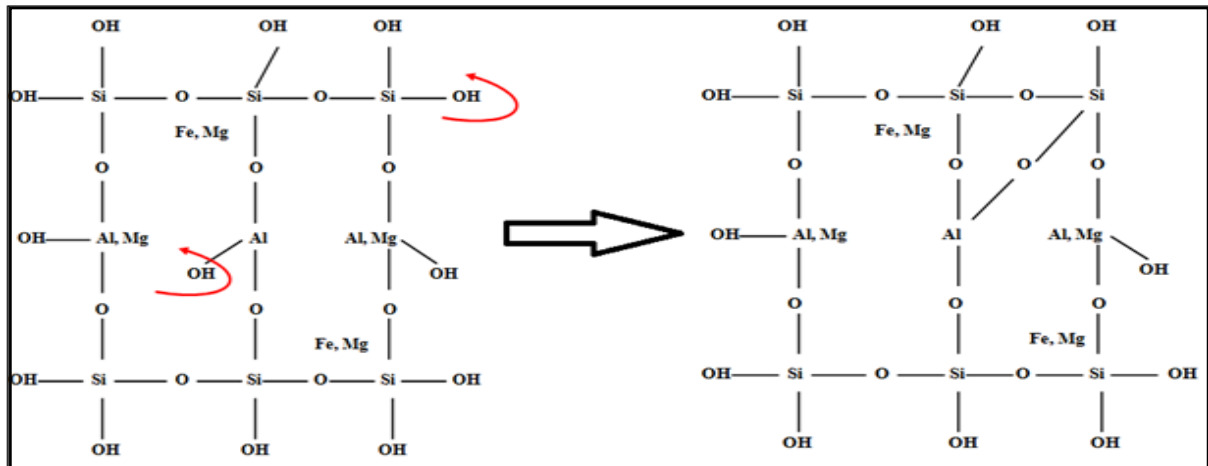
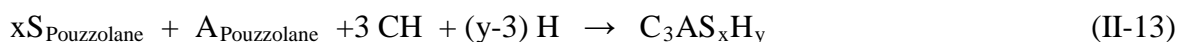
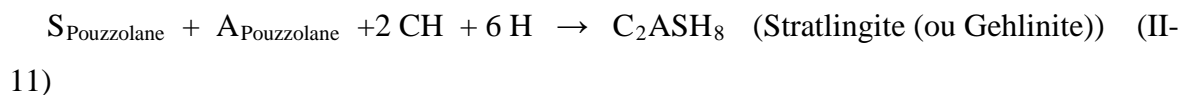
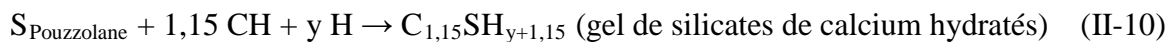


Fig. II-8. Modèle de déshydroxylation du chlorite.

7. LA REACTION POZZOLANIQUE DES ARGILES CALCINEES :

D'après leur définition, les pouzzolanes (naturelles ou artificielles) n'ont pas la propriété liante en eux mêmes, mais, en présence d'eau et d'hydroxyde de calcium, elles font prise. Ce sont les parties réactives des argiles calcinées qui conduisent ces réactions d'hydratation secondaire connue par la réaction pouzzolanique et ayant généralement, selon Rackel [RAC 11], l'allure de l'équation (II-10). Les résultats de cette réaction se différencient d'une pouzzolane à l'autre selon leurs teneurs en éléments réactifs SiO_2 et Al_2O_3 , dont les plus répondus dans la littérature sont ceux issus des équations (II-11 à II-13).



(Où: S: SiO_2 , A: Al_2O_3 , CH: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et H: H_2O)

Basées sur la consommation de la Portlandite, les réactions pouzzolaniques ci-dessus ne sont effectives qu'une fois l'hydratation du ciment (C_3S et C_2S) soit terminée. D'après Garcia [GAR 95] et Rackel [RAC 11], la réaction pouzzolanique n'est qu'une réaction de dissolution-précipitation, en présence d'eau, entre l'hydroxyde de calcium et la pouzzolane. Cette réaction de dissolution-précipitation se déroule en quatre étapes :

- La dissolution de la pouzzolane par hydroxylation. Cette réaction s'effectue, dans un milieu basique, entre les ions hydroxydes provenant de la dissolution de la Portlandite

issue de l'hydratation de ciment et les parties (réactives) siliceuse et alumineuse de la pouzzolane. L'hydroxylation de la pouzzolane donne naissance à des anions de silice (HSO_2^-) et d'alumine ($\text{Al}(\text{OH})_4^-$).

- Avec le temps, la solution de la matrice sera sursaturée en aluminium, silicium et calcium, du fait que la concentration en anions (HSO_2^-) et ($\text{Al}(\text{OH})_4^-$) produits de la réaction de dissolution augmente.
- La germination et la précipitation d'hydrates dans le système quaternaire :
 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$.
- La formation et la croissance des hydrates dans le système quaternaire, notamment :
 C-S-H , CAH et CASH .

Selon Christelle [CHR 05], les paramètres affectant la réactivité d'une pouzzolane sont liés initialement aux caractéristiques physicochimiques de la pouzzolane, telles que : le taux de déshydroxylation, le mode de calcination, la pureté de la matière première de pouzzolane, la cristallinité et défauts de surface de la pouzzolane, sa composition chimique et minéralogique, sa finesse (SSB), sa granulométrie et la morphologie de ses particules obtenues (forme, degré d'agglomération). Les normes ASTM C 618 et NF P18-513 préconisent des taux minimaux de ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) de 70% de la composition chimique de la pouzzolane. A tous ces paramètres s'ajoute la quantité d'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$ qui met en cause le taux d'avancement de la réaction pouzzolanique. Selon Delair [STE 08] c'est selon le rapport $\text{CH}/(\text{Si, Al})_{\text{Pouzzolane}}$ et en fonction de temps que la nature des produits d'hydratation, formés lors de la réaction pouzzolanique, soit établie. La nature du ciment utilisé peut aussi être déterminante selon Garcia [GAR 95], du fait que la réaction pouzzolanique dépend principalement de la quantité d'hydroxyde de calcium formé lors de son hydratation. D'après Garcia [GAR 95], ainsi que Rackel [RAC 11], dans un système pouzzolane – chaux – eau, deux cas limites peuvent se manifester :

- Soit une sous-saturation en hydroxyde de calcium par rapport à la pouzzolane. La précipitation des hydrates (C-S-H , CAH , CASH) consomme des ions OH^- et Ca^{2+} , le pH va diminuer rapidement ce qui va bloquer la dissolution de la pouzzolane suite au manque des ions de calcium.
- Soit un excès d'hydroxyde de calcium, la solution sera toujours sursaturée en calcium et le pH sera constant. La vitesse de précipitation des hydrates (C-S-H , CAH , CASH) sera supérieure à la vitesse de dissolution de la pouzzolane. On observera alors, sur les grains de pouzzolane, une précipitation de ces hydrates qui vont se présenter soit sous

forme de cristaux soit sous forme de gels. Avec le temps, ces hydrates vont former une couche de cendre qui va isoler la pouzzolane de la solution et conduire à un blocage cinétique de la réaction de dissolution de la pouzzolane si cette couche n'est pas éliminée.

A long terme, la réaction pouzzolanique diminue, selon Rackel [RAC 11], deux hypothèses peuvent être à l'origine de ce phénomène :

- Un excès en pouzzolane qui consommerait la totalité de la Portlandite : la pouzzolane supplémentaire serait présente dans la matrice cimentaire en phase inerte en absence de Portlandite, et ne contribuerait donc pas à la production des nouveaux hydrates ni à la résistance du matériau.
- Une diminution de la compacité du squelette granulaire : pour d'importants taux de substitution, les pouzzolanes ne se dispersent pas correctement et ont tendance à s'agglomérer ; ainsi, une partie des pouzzolanes ne serait plus accessible et ne réagirait pas. Ainsi de forts taux de substitution en pouzzolane peuvent avoir un effet néfaste sur l'empilement granulaire (écartement trop important des éléments par insertion des pouzzolanes).

8. METHODES D'EVALUATION DE L'ACTIVITE POUZZOLANIQUE :

C'est à travers la quantité de chaux fixée, et donc les phases silicatiques et aluminosilicatiques hydratées produites, qu'on distingue entre les pouzzolanes en matière de degré d'activité. Il s'agit des techniques chimiques qui permettent de mesurer les quantités de chaux que peut fixer une pouzzolane, à travers la réaction pouzzolane-chaux. L'activité pouzzolanique peut être évaluée, également, par le suivi des hydrates et des quantités d'eau liée (non évaporable) par les analyses thermiques, la DRX (pour la Portlandite) ou par l'analyse Infra rouge. La pouzzolanité est issue aussi de l'étude des paramètres physiques et mécaniques des pâtes et mortiers pouzzolaniques, tels que la résistance mécanique, la chaleur d'hydratation, la conductivité électrique,...etc.

8.1. Méthodes chimiques :

8.1.1. Test de Frattini :

Le test de Frattini est une méthode directe, qui a pour but d'évaluer la quantité de chaux que peut fixer un matériau pouzzolanique. Selon sa description dans la norme NF 196-5, il suffit de mettre en réaction une quantité (80% en masse) de ciment CEM I et 20% de la

pouzzolane, finement broyée, avec 100 ml d'eau. La solution doit être maintenue pour au moins 8 jours, sous une température de 40 °C. Après hydratation, la réaction pouzzolanique se déclenche, ce qui permet à la pouzzolane de consommer la Portlandite issue de cette hydratation pour former plus d'hydrates. Pour chaque échéance (8, 28, 90 j, etc.) la solution sera filtrée et les concentrations (en mmol.l^{-1}) d'ions hydroxyle (OH^-) et d'ions calcium (Ca^{2+}) seront calculées. Les résultats seront exprimés sous forme d'une courbe dans laquelle, seuls les résultats de la zone (1) sont considérés comme indicateurs de l'activité pouzzolanique du matériau, ce qui correspond à l'arrachement des ions Ca^{2+} de l'échantillon.

A travers la quantification des ions Ca^{2+} résiduels, le test de Frattini présente une méthode très pertinente pour l'évaluation de l'activité pouzzolanique des matériaux. Beaucoup de chercheurs l'ont exploité [WIL 97, DON 10, PAR 10, HAM 13, TIR 14, PAT 15].

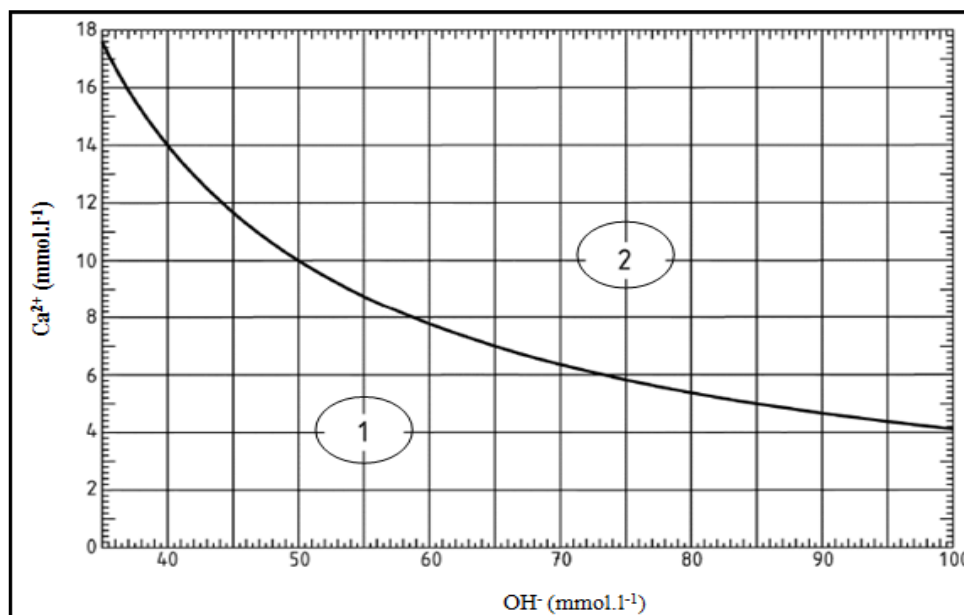


Fig. II-9. Diagramme d'évaluation de la pouzzolanicité (NF 196-5).

8.1.2. Test de la chaux saturée :

Il s'agit d'une version simplifiée du test de Frattini, dans laquelle, une solution de chaux saturée (au lieu du ciment CEM I) doit être préparée, en solvant 2 g de chaux (aérienne ou hydraulique) dans 1 litre d'eau distillée. 1 g de la pouzzolane sera mis par la suite dans une bouteille contenant 75 ml de la solution saturée en chaux, le mélange sera laissé fermé pour quelques jours sous une température de 40 °C. La filtration et le titrage des ions Ca^{2+} résiduels permet de calculer la quantité de chaux qui a réagi avec la pouzzolane par rapport à celle

initiale dans la solution. Le résultat sera exprimé par mol (ou %) de chaux pour 1 g de pouzzolane [DON 10, HAM 13, TIR 13].

8.1.3 Test de Chapelle modifié :

Cet essai normalisé par la norme NF P18-513 relative au Métakaolin, n'est qu'une version simplifiée du test de la chaux saturée. Il consiste à faire réagir 1 g de la pouzzolane avec 2 g de CaO en présence de 250 ml d'eau pendant 16 h à 90 °C. La quantité de chaux non combinée est dosée par la suite, par conséquent on tire la quantité de chaux fixée exprimée par mg de Ca(OH)₂ fixée par gramme de pouzzolane [CHI 04].

8.2. Tests physiques et mécaniques :

La présence de la pouzzolane artificielle dans une matrice cimentaire affecte sensiblement les caractéristiques résiduelles du matériau au cours de l'hydratation et après durcissement. L'influence de la pouzzolane est en lien direct avec son degré d'activité, ce qui met en cause les résultats finaux. L'évaluation de l'activité pouzzolanique peut se faire à travers l'une des méthodes physiques connues : DRX [ANT 12, RAM 12], ATD/ATG [ALB 13, TIR 15] ou Calorimétrie [SNE 16]. Un matériau très réactif peut aboutir à des teneurs en Portlandite proches de zéro [TIR 15]. D'autres méthodes physiques telles que la RMN et l'IRTF peuvent être utiles, mais le recours à ces dernières reste très limité.

D'un point de vue mécanique, la consommation de la Portlandite par la pouzzolane donne naissance à des nouvelles phases liantes (C-S-H, CAH et CASH), ce qui se traduit par une augmentation, généralement tardive (au-delà de 14 jours) dans la résistance mécanique. L'évolution de la résistance mécanique peut présenter un indice très pertinent sur le degré de réactivité d'une pouzzolane [HAB 08]. Selon la norme ASTM C 618, une pouzzolane (utilisée à 20% de substitution du ciment) est considérée comme réactive, si elle peut garantir au moins 75% de la résistance mécanique à 28 jours du témoin (100% de ciment CEM I). La réaction pouzzolanique améliore également certaines performances des pâtes et des mortiers, tels que la chaleur d'hydratation, la porosité, la résistance au gel/dégel, la résistance au feu, la durabilité, etc. Ce qui permet, à travers leur suivi, de déterminer d'une manière aussi bien qualitative que quantitative, le degré d'activité d'une telle pouzzolane.

Récemment, des études ont été menées par Donatello [DON 10] et Patel [PAT 15] dans le but de comparer entre ces méthodes pour mieux évaluer l'activité d'une pouzzolane. Ils ont obtenu que le test de Frattini et l'indice de résistance (évolution de la résistance mécanique),

bien qu'elles soient des méthodes plus contrôlables, elles présentent une parfaite corrélation permettant de mieux estimer cet activité. Quant aux méthodes utilisant l'évaluation du taux de Portlandite consommée comme le test de la chaux saturée (ou le test de Chapelle), elle présentent certaines incertitudes liées aux difficultés de quantification de la $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ayant réagi avec la pouzzolane.

D'autre part, les auteurs suggèrent que les méthodes de diffraction (DRX) et celles thermiques (ATD, DSC et ATG) présentent aussi un outil efficace, du fait qu'elles permettent d'identifier et de quantifier les différents hydrates qui peuvent avoir lieu, suite à la réaction pouzzolanique.

9. UTILISATION DES ARGILES CALCINEES COMME POUZZOLANES :

L'étude et la valorisation des argiles calcinées comme pouzzolanes artificielles présentent un axe de recherche très abordé dans beaucoup d'universités et centres de recherches à travers le monde. Dans la mesure où il est impossible de citer les résultats de toutes ces études, on n'intéresse dans ce qui suit, que de certaines recherches plus ou moins récentes, dont l'objectif est de montrer que ces auteurs ont pu avoir un ajout pouzzolanique à partir de différents types d'argiles brutes suite à des traitements, souvent thermiques, sous des températures capables d'assurer une déshydroxylation satisfaisante et qui varient d'une argile à l'autre.

L'aspect pouzzolanique d'un matériau est attribué, selon FRACHEBOURG [JAC 65], à certains composants ayant une structure amorphe ou vitreuse, les composants cristallins sont plutôt stables et inertes vis-à-vis à la chaux et la Portlandite. Selon lui, les argiles ne peuvent avoir une activité pouzzolanique qu'après un traitement thermique dans des températures bien déterminées, permettant de changer partiellement ou complètement leur structure. Cette activité peut être diminuée en dépassant ce domaine de température lors du traitement thermique. Chimiquement, la silice, l'alumine et l'oxyde de fer sont les éléments qui peuvent avoir une activité après calcination, en matière de minéralogie, plusieurs minéraux phylliteux tels que la kaolinite, l'illite la montmorillonite...etc., sont susceptibles de manifester une activité pouzzolanique après calcination sous des températures entre 400 et 1000 °C, permettant la libération sous forme d'eau, des hydroxyles (OH) du réseau ce qui est connu par la déshydroxylation.

Mécaniquement, FRACHEBOURG [JAC 65] a réalisé des tests de mesure de la capacité de fixation de chaux, ainsi que des essais de résistance mécanique conduits sur des

éprouvettes de pouzzolane-ciment avec 35% de substitution. Ses résultats ont montré que les résistances mécaniques maximales se situent dans les plages de température de calcination comprises entre la réaction endothermique de libération des hydroxyles, et la réaction exothermique de recristallisation, pour chacune des argiles testées, qui est donc le domaine de calcination qui assure la pouzzolanité la plus élevée. Les argiles non calcinées ou calcinées dans des températures hors de ces pics ne présentent aucune activité et leurs résistances demeurent les plus faibles. L'étude a traité également l'influence de la finesse des argiles calcinées, elle a montré que ce paramètre joue un rôle important en augmentant la pouzzolanité avec les argiles calcinées les plus fines.

A son tour, CHANGLING [CHA 95] a mené des études sur 6 types d'argile avant et après calcination à différentes températures pour mesurer leur pouzzolanité. Les variantes avaient des teneurs en Si+Al+Fe supérieures à 70 % ce qui est en conformité avec la norme ASTM C-618 relative aux pouzzolanes artificielles. Selon lui, les analyses thermiques ATD et TG ont montré que les températures optimales pour la calcination de ces argiles ont été entre 560 et 930 °C. L'étude a montré qu'avec une structure cristalline détruite, la calcination influe positivement sur la pouzzolanité. Par la DRX on a pu suivre l'évolution des phases amorphes en fonction de l'évolution de la température de calcination. Cette évolution était maximale, par exemple pour le kaolin, à 650 °C avant d'être diminuée à 950 °C suite à la recristallisation correspondante à la formation de mullite. Les quantités de Si et Al solubles dans les alcalis reflète le contenu des aluminosilicates actifs dans les matériaux. L'auteur a trouvé que le taux d'aluminosilicates absorbés par les alcalis augmente avec la calcination des matériaux. En contact avec le ciment portland les pouzzolanes artificielles avaient produit des C-S-H en concentration diverses, et pour les argiles riches en Al (comme la kaolinite) des composés de Gehlinite hydratée (C_2ASH_8) et Hydrogrenat (C_3AH_6) ont été identifiés à l'issue de cette réaction.

Pour la compression, les résultats de CHANGLING [CHA 95] ont montré que la résistance augmente si le matériau est calciné à des températures correspondantes au pic de déshydroxylation issu de l'ATD (entre 560 et 830 °C). L'étude a montré que la structure cristalline, la composition chimique, le type d'argile (minéralogie) et la température de calcination étaient des facteurs déterminants pour la pouzzolanité de ces matériaux.

Le même auteur, CHANGLING [CHA 00], a mené une autre recherche où il a étudié l'activation d'une argile par sa calcination à différentes températures, à savoir 560, 760 et 960 °C. A son état brut avant la calcination, et malgré sa richesse en Si et Al, composants qui

peuvent faire selon ASTM C618 preuve de pouzzolanité, l'argile étudiée n'a enregistré aucune activité pouzzolanique car la structure cristalline stable (non modifiée) de ses minéraux a réduit leur activité chimique. Le chercheur a remarqué également que tous les minéraux argileux ont eu leur activité pouzzolanique après les pics de déshydroxylation, sauf la sépiolite et l'illite qui n'ont pas eu leurs valeurs maximales d'activité. L'étude arrive à ce que toute la silice et l'alumine, en phase de destruction (amorphe), contenues dans l'argile participent à l'activité pouzzolanique et que le développement de la résistance à la compression est en corrélation avec le degré d'amorphisation.

D'une manière un peu plus précise, c'est la nature minéralogique qui a suscité beaucoup plus l'intérêt des chercheurs dans le domaine des pouzzolanes artificielles obtenues par calcination des argiles. Il s'agit essentiellement des minéraux d'illite, de muscovite, de montmorillonite, mais surtout de kaolinite. Ce minéral phylliteu de type 1:1, offre aux chercheurs, du fait de sa structure plus ou moins ordonnée et exempte le plus souvent des cavités, une plate forme adéquate pour la compréhension des phénomènes de déshydroxylation et d'amorphisation. Après calcination, le kaolin présente une structure plus désordonnée, l'emplacement des groupes Al à la surface du matériau augmente leur potentiel de réagir avec la chaux, ce qui augmente la capacité pouzzolanique du kaolin calciné. Pour cela, plusieurs auteurs sont intéressés à faire valoriser le kaolin comme ajout à caractère pouzzolanique que ce soit en substitution de ciment ou de clinker [FAB 07, BIC 09, CAS 09, ANT 12, RAM 12, ALB 13, ALE 14]. Selon ces auteurs, le kaolin ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), après déshydroxylation, se transforme en Métakaolin ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) selon une réaction endothermique qui s'effectue sous une température qui varie d'une argile kaolinite à une autre. Les recherches menées ont entamé la température optimale de calcination conduisant à une déshydroxylation maximale (600 à 800 °C), la durée de traitement (2 à 5h), le pouvoir pouzzolanique des Métakaolins et l'influence de son taux d'incorporation (10 à 30 %) sur les différentes caractéristiques des mortiers et bétons étudiés. Fernandez [FER 11] a montré que le MK a une plus forte pouzzolanité que d'autres argiles (illite, montmorillonite) vu qu'il renferme plus d'hydroxyles, dont leur position lui offre une meilleure perte de cristallinité (désordre). Le traitement mécanique consiste à faire broyer le matériau d'une façon continue jusqu'à l'obtention d'une pouzzolane. C'est ce qui a permis à ALEXANDRA [ALE 14] d'obtenir un MK hautement réactif.

D'autres études récentes ont montré qu'il est possible d'obtenir une pouzzolane à partir de la calcination d'autres espèces argileuses. Il s'agit de : l'illite [HAB 09], la muscovite [TET

11], la montmorillonite [CHA 95], la rectorite [HAI 14], la chlorite [VIL 93, ALA 00], la perlite [ERD 07] et la sépiolite [ALB 13]. La muscovite ($KAl_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$) libère ses hydroxyles dans la plage de température entre 450 et 700 °C [JAN 85, FAY 07, TET 11]. Cette température peut atteindre, pour certaines muscovites les 1000 °C selon MIRABOS [MIR 11] permettant une perte de masse, relative au départ des molécules H_2O , de l'ordre de 5,18%. La présence de la muscovite traitée a abouti à une amélioration de la résistance mécanique dans le mortier, justifiée par l'apparition des nouveaux C-S-H, preuve de pouzzolanité de ce minéral selon JANOS [JAC 10].

Quant à l'illite, c'est un minéral phylliteu qui ressemble à la muscovite mais plus réactif, du fait qu'il peut libérer au cours de sa déshydroxylation plus d'eau. Les travaux menés par certains chercheurs [TAO 08, EKK 12, KON 12] ont montré qu'il atteint sa déshydroxylation après un traitement thermique qui s'étale entre 700 et 900 °C. En tant qu'ajout actif, l'illite calciné peut manifester une certaine pouzzolanité lorsqu'il est introduit jusqu'à 30% en substitution de ciment selon [HAB 09], ce qui peut faire de lui un minéral moyennement actif. Par rapport au Métakaolin, l'illite est moins réactif, du fait qu'il maintient toujours une structure plus ou moins ordonnée même après sa déshydroxylation. Ceci est dû, selon [FER 11], à ce que les groupes d'alumine sont situés entre deux tétraèdres de silice, ce qui limite leur aptitude de réagir avec la chaux, tous comme la muscovite et la montmorillonite.

Outre l'exploitation des ressources naturelles, des études récentes ont montré qu'il est possible d'obtenir des pouzzolanes artificielles à partir de la valorisation de certains déchets (argileux) issus des opérations de dragage des barrages [CHI 16, SEM 06], ou des stations d'épuration [TAN 15], les déchets de l'industrie papetière [DOU 05, VEG 14] ou ceux de brique et des terres cuites [FAR 01, FAR 06, GON 09]. Dans ce même contexte, CHINJE [CHI 04] a utilisé les terres cuites (déchets de brique) déjà calcinées à 800 °C en tant qu'ajout pouzzolanique au ciment en comparaison avec une pouzzolane naturelle. Les résistances mécaniques, l'indice d'activité ainsi que les quantités de chaux fixée mesurées par le test de Chapelle étaient en faveur des variantes contenant les terres cuites par rapport à celles élaborées à partir d'un ciment sans ajout ou d'un ciment contenant une pouzzolane naturelle.

Ces études ont montré qu'il est possible d'obtenir des pouzzolanes artificielles à partir des différentes argiles contenant différents types de minéraux. La déshydroxylation qui est à l'origine de toute réactivité pouzzolanique, nécessite une température adéquate qui se diffère d'un minéral phylliteu à un autre. L'aptitude de réaction avec la Portlandite de ces minéraux

est liée à leur taux de déshydroxylation, leur structure (ordre ou désordre), leur teneur en éléments réactifs (Si, Al et Fe) et leur emplacement dans le réseau cristallin du matériau.

10. UTILISATION DES POUZZOLANES ARTIFICIELLES DANS LE BETON :

Le béton, formulé à partir d'un mélange de matériaux, prend sa structure solide après achèvement des réactions chimiques d'hydratation, d'où, une roche artificielle plus ou moins poreuse contenant des hydrates, des granulats, d'air et d'eau libre ou liée sera formée.

Valorisés en tant qu'ajout dans la fabrication des bétons, les pouzzolanes font prise en présence d'eau et de Portlandite. La partie siliceuse (et alumineuse) de la pouzzolane effectue une réaction dite pouzzolanique avec l'hydroxyde de calcium, présent dans la matrice cimentaire. Cette réaction modifie considérablement les propriétés du béton durci en apportant à la matrice plus de C-S-H tout en minimisant le taux des cristaux de Portlandite.

Malgré leur proportion massique relativement faible dans l'ensemble du béton, les pouzzolanes en tant qu'ultrafines jouent un rôle déterminant sur les caractéristiques rhéologiques du béton, ceci est lié principalement, selon Rackel [RAC 11] et Satish [SAT 13], à l'importante surface spécifique développée par les ultrafines.

En matière de durabilité, selon Rackel [RAC 11], le fait d'introduire une pouzzolane dans la matrice cimentaire, cela permet d'apporter des modifications sur les propriétés des bétons formulés. Ces modifications ont une influence sur la capacité des bétons à résister à l'environnement dans lequel ils ont été introduits. Un béton est d'autant plus durable qu'il résiste à la pénétration des agents extérieurs. Cette capacité à la durabilité peut se traduire par des facteurs relatifs aux propriétés de transfert ou aux attaques d'agents extérieurs. Les pouzzolanes réduisent considérablement la porosité des bétons selon Frias [FRI 00b] et leur perméabilité aussi d'après Kostuch [KOS 93].

Concernant les résistances et le comportement mécanique des bétons, les pouzzolanes ont une influence positive, comme déjà vu pour les mortiers, à travers leur effet physique servant à minimiser la porosité et à augmenter la compacité, et leur effet chimique à travers la réaction pouzzolanique qui aboutit à la production des nouveaux C-S-H conduisant à l'augmentation de la résistance. Dans les bétons, les pouzzolanes présentent aussi l'avantage de modifier considérablement le squelette granulaire du matériau en occupant, à travers leurs micros fines, les pores. Ceci participe à la réduction des espaces inter granulaires, la porosité, et surtout la connectivité des pores en engendrant une baisse dans la perméabilité du matériau.

Le béton est connu par sa bonne résistance au feu vu sa faible conductivité thermique et sa chaleur spécifique élevée [MOR 10], mais cela n'empêche pas qu'il soit affecté face aux hautes températures par changement de couleur, apparition des fissures, perte de masse et chute de résistance [MOR 12]. Face aux hautes températures et avec l'élévation du gradient thermique, lors d'un incendie par exemple, les propriétés thermiques, hydriques et mécaniques du béton se dégradent selon des mécanismes physico-chimiques qui affectent la pâte de ciment et les granulats que contient le béton. Contrairement au mortier, la présence de ces granulats peut aggraver considérablement les dégâts, sous l'effet de la température, les propriétés des granulats peuvent évoluer en endommageant surtout l'interface pâte-granulats.

L'exposition à des hautes températures engendre des pressions qui occupent les pores du squelette cimentaire, ce qui donne naissance à des forces de traction qui dépassent, le plus souvent, la résistance limite à la traction du béton, d'où les fissures apparaissent [RAH 12]. La fissuration provient aussi du gradient thermique entre les couches extérieures et intérieures [SEM 12], de la libération de l'eau absorbée et celle liée, ainsi que de la décomposition des produits de l'hydratation [RAH 12] [DJA 12]. Parmi les conséquences négatives, nous pouvons citer, la dilatation des granulats, le retrait de la pâte de ciment, le fluage et les transformations minéralogiques. Ces transformations sont la cause principale de la perte de masse du béton face au feu [BIN 11] et sont à l'origine des dégradations du matériau sous formes de fissuration, d'écaillage, voire d'éclatement.

L'utilisation aujourd'hui des méthodes de diffraction des neutrons, de la résonance magnétique nucléaire et de l'analyse thermique différentielle permet de connaître les réactions chimiques qui se produisent dans un matériau lors d'une élévation de température [MAL 07]. Plusieurs études récentes sont intéressées par le comportement des bétons sous des chargements cycliques chauffage-refroidissement, les principales transformations de la matrice cimentaire décrites par les auteurs sont les suivantes :

- Entre 20 et 105 °C, présente la plage de température suffisante pour l'élimination par évaporation de l'eau libre que renferme le béton à travers ses pores. Selon Nomowé [ALB 95] l'eau libre n'est complètement éliminée qu'à 120 °C. Castellote [CAS 04] ajoute qu'une décomposition de l'ettringite et son élimination complète de la pâte de ciment est enregistrée à environ 100 °C.

- La déshydratation des C-S-H causant leur destruction peut avoir lieu à des températures entre 100 et 300 °C [ALB 95]. Cette déshydratation peut se poursuivre jusqu'à 600 °C selon Hanna [HAN 09].
- A partir de 400 °C, la Portlandite se décompose en libérant de l'eau [ALB 13]. Cette décomposition peut continuer jusqu'à 600 °C selon [ALB 95].
- Dans le domaine allant de 600 à 700 °C se produit la seconde étape de la déshydratation des silicates de calcium hydratés. Cette déshydratation s'accompagne d'une libération des molécules d'eau et de la création d'une nouvelle forme de silicates bicalciques [ALB 95].
- A partir de 600 °C et jusqu'à 1000 °C, le phénomène de décarbonatation aura lieu suite à la décomposition de la calcite CaCO_3 en CaO et CO_2 .

Les granulats utilisés dans la confection des bétons ont une grande importance. D'après Malumba [MAL 07], selon leur nature, les propriétés mécaniques de ces matériaux peuvent évoluer. Les granulats siliceux contiennent approximativement 20% d'eau liée. Entre 120 et 600 °C, ces granulats se libèrent partiellement de leur eau, ce qui a pour conséquence d'engendrer un clivage et une réduction de leur résistance. En effet le quartz présent dans ces granulats (Quartz α) est sous forme d'un édifice tétraédrique qui, à partir d'une température de 575 °C, subit une légère rotation des liaisons pour former une structure cristalline de symétrie hexagonale (Quartz β). Cette variation de structure chimique du quartz dans les granulats peut provoquer un endommagement dans le béton [SCH 81].

Quant à eux, les granulats calcaires ont un comportement thermique stable jusqu'à une température de 600 °C. Au-delà de cette température, le CaCO_3 se décompose en donnant du dioxyde de carbone (CO_2) et du monoxyde de calcium (CaO). Le CaO ainsi formé peut, pendant le refroidissement, réagir avec l'humidité pour donner de la Portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dont le volume est supérieur à celui du granulats initial. La formation de cette nouvelle Portlandite entraîne un accroissement de fissure dans le béton, qui est sans doute à l'origine de la diminution des résistances mécaniques résiduelles constatées [KHO 84, MAL 07].

Dans le cas des bétons ordinaires, l'interface pâte-granulats est, mécaniquement, la zone la plus faible, elle présente également une porosité plus importante que le reste de la pâte. Selon [DIA 04], les pores plus grossiers dans cette zone, produisent un réseau de cheminement privilégié pour les transports de masse. L'épaisseur de cette zone augmente avec la grosseur du granulats et le rapport E/C [MAL 07].

Des études récentes ont montré que les ajouts pouzzolaniques présentent une solution pour améliorer les performances des bétons dans les conditions thermiques extrêmes. Ils participent à l'augmentation de la quantité du gel C-S-H, en minimisant le taux des cristaux de portlandite CH, cela diminue les pores et limite la fissuration due à la déshydroxylation de la portlandite. Selon Savva [SAV 05], la présence des pouzzolanes dans les bétons peut réduire l'épaisseur de la zone d'interface pâte-granulats, la fumée de silice, par exemple, permet à la fois de réduire considérablement la porosité et d'améliorer la liaison entre la pâte et les granulats. La substitution du ciment par du Métakaolin obtenu par calcination d'une argile kaolinitique a permis d'avoir des bétons plus résistants face aux hautes températures, à cause des modifications survenues sur la quantité et la nature des hydrates et apportées par la réaction pouzzolanique de l'ajout [MOR 10, CHI 03]. Le même comportement a été signalé par Semsy [SEM 12] en utilisant une cendre volante et une pouzzolane naturelle.

11. LES AVANTAGES D'INCORPORATION DES ARGILES CALCINEES COMME AJOUTS DANS LES CIMENTS :

Peu importe leur mode d'emploi, que ce soit par substitution de ciment ou de clinker, les pouzzolanes artificielles peuvent apporter aux mortiers et bétons certaines améliorations ce qui rend leur utilisation très bénéfique. Les recherches existantes montrent que les argiles calcinées peuvent jouer le rôle des pouzzolanes artificielles, où des avantages économiques, environnementaux et de performance sont à prévoir. Les argiles, très répandues dans la planète, sont faciles à extraire, leur température de calcination est beaucoup plus inférieure que celle du clinker, d'où une réduction dans le coût de fabrication du ciment. Elles possèdent également des propriétés environnementales intéressantes puisque leur production ne conduit qu'à l'émission d'une faible quantité de CO₂. A travers leur finesse qui est le plus souvent plus importante que celle du clinker, les argiles calcinées améliorent les performances de la matrice cimentaire à travers leur effet physique (finesse) et chimique (pouzzolanité). Ces améliorations constatées aussi bien à l'état frais qu'à celui durci, concernent :

11.1. Processus d'hydratation :

La présence des pouzzolanes dans le ciment produit un effet immédiat de dilution du ciment dans le mélange avant le gâchage. Par ailleurs, la pouzzolane à travers ses particules fines, accélère l'hydratation du ciment en favorisant la nucléation hétérogène des hydrates sur ses particules fines [STE 08]. D'autre part, les pouzzolanes peuvent se manifester d'une façon complètement différente, voire contradictoire à la précédente. Le manque de clinker (C₃S et

C₂S) conduit à un manque des ions Ca²⁺ et des hydrates nécessaires pour le déclenchement de la réaction pouzzolanique, notamment la CH. C'est la raison pour laquelle, selon [RAC 11], qu'un retard dans l'achèvement de processus d'hydratation soit remarqué, car les premiers hydrates issus du Métakaolin ne sont formés qu'après les premiers hydrates du ciment. Il en résulte une concentration plus faible en ions Ca²⁺ dans la solution interstitielle.

11.2. Chaleur d'hydratation :

Durant son hydratation, le ciment Portland développe des réactions exothermiques qui dégagent de la chaleur. Il est connu que l'augmentation de la chaleur d'hydratation affecte la durabilité des mortiers et des bétons du fait qu'elle favorise les variations dimensionnelles (retrait) ce qui provoque la fissuration du matériau durci. Dans une matrice cimentaire, c'est l'hydratation du ciment qui est à l'origine de ce dégagement de chaleur, en présence d'une pouzzolane, deux cas sont à envisager selon Frias [FRI 00a] :

- Si la pouzzolane a une faible réactivité, qui ne se déclenche qu'après quelques jours (Antoni [ANT 12] l'estime à 7 jours) une diminution de chaleur aura lieu du fait de manque de clinker.
- Si la pouzzolane a une forte réactivité, la réaction pouzzolanique commence dès l'apparition des premiers cristaux de Portlandite, d'où une légère augmentation dans la chaleur d'hydratation est à envisager. La finesse de l'ajout peut aussi être déterminante, du fait qu'elle a un effet d'accélérateur d'hydratation ce qui peut conduire selon Fabien [FAB 07] à l'augmentation de la chaleur d'hydratation dégagée.

11.3. Résistance mécanique :

Au cours de l'hydratation du ciment, des cristaux de Portlandite se forment. L'argile calcinée, incorporée dans le ciment, réagit avec cette Portlandite pour produire des nouveaux C-S-H, et éventuellement des CAH et CASH, selon la réaction pouzzolanique. C'est à travers la production de ces hydrates que la présence de la pouzzolane artificielle dans le ciment participe à l'augmentation des résistances tant à la compression qu'à la flexion. Ces résultats, qui varient en fonction du degré d'activation de l'ajout, sa finesse ainsi que de sa quantité dans le mélange sont obtenus par beaucoup d'auteurs, où on a pu avoir, par exemple, une augmentation de 30 % dans la résistance, selon [CHA 95] suite à l'utilisation des argiles calcinées dans le ciment, comme on a pu maintenir la même résistance qu'au témoin (ciment sans ajout) en le substituant à 30 % par du Métakaolin selon [MOH 11].

11.4 Retrait :

L'hydratation d'un ciment et son durcissement induit un retrait endogène (lié aux réactions chimiques d'hydratation) et de dessiccation (lié à l'évaporation de l'eau non combinée). Pour le premier, les travaux de [GLE 07] ont montré qu'une diminution importante du retrait endogène des pâtes de ciment en présence de Métakaolin a été constatée, plus la substitution est élevée, plus la diminution du retrait endogène est importante. Selon [TRI 12], la présence de la pouzzolane densifie la matrice, ce qui conduit à la diminution de la taille des pores, d'où une limitation du transport de l'eau vers l'extérieur, donc la dessiccation.

11.5 Porosité :

Il est connu que les bétons sont des matériaux plus ou moins poreux, leur porosité diminue avec le temps du fait de l'avancement de l'hydratation, où les hydrates formés vont occuper ces pores (pores capillaires supérieures à $0,02 \mu\text{m}$, et micropores inférieures à $0,02 \mu\text{m}$). L'introduction des pouzzolanes dans le ciment affecte la microstructure des bétons à travers l'affinement de leur structure poreuse. A cet effet, la taille des pores, leur connectivité et la porosité totale vont diminuer. Deux paramètres peuvent être à l'origine de cette réduction : (i) La finesse de la pouzzolane (qui est plus importante que celle du ciment), où les particules fines vont occuper les espaces interstitiels entre les grains de ciment, ce qui conduit à une structure plus compacte. (ii) : La pouzzolane, en tant qu'accélérateur d'hydratation comme s'est déjà vu, participe à la production d'une quantité plus importante d'hydrates que dans le cas d'un ciment sans pouzzolane, pour une même durée d'hydratation. Ceci mène à un meilleur remplissage des pores et donc une réduction de la porosité [STE 08, RAC 11].

11.6. Réduction de la perméabilité :

D'une façon générale, la perméabilité d'un matériau est son aptitude d'être traversé par un fluide sous l'effet d'une pression extérieure. La résistance d'un béton à la pénétration d'un gaz caractérise sa perméabilité, d'où elle peut fournir des informations sur son réseau poreux. Comme c'est déjà vu pour la porosité, l'utilisation des pouzzolanes réduit les micro-pores du béton, ce qui entraîne une diminution de la perméabilité au gaz [RAC 11].

11.7. Durabilité :

Beaucoup de recherches récentes ont montré que les ajouts pouzzolaniques (Métakaolin) limitent la pénétration des ions de Chlorure au mortier à cause de leur réaction pouzzolanique avec la Portlandite [GRU 01, RAM 12]. En présence des pouzzolanes, la quantité de CH étant de manière significative moins importante que dans les ciments ordinaires, par conséquent, les

pores capillaires sont réduites par formation des nouveaux C-S-H, bloquant ainsi la pénétration des agents agressifs, d'où une amélioration de la durabilité.

11.8. Résistance au feu :

Face aux hautes températures, les bétons subissent des pressions qui occupent les pores, ce qui se traduit par des forces de traction engendrant des fissures et des écaillages dans la structure de béton. Les ajouts pouzzolaniques participent à la diminution de ces dégâts physiquement, par l'occupation des pores par leurs fines (effet de filler), et chimiquement par la production des nouveaux C-S-H, ce qui limite la quantité d'eau évaporable et améliore la résistance mécanique [SEM 12].

11.9. Amélioration de la résistance au froid (cycles de gel/dégel) :

Sous l'action alternée des cycles gel-dégel, les ouvrages de génie civil se dégradent, dont les dégâts se présentent sous forme d'écaillage dans la surface, et des fissures dans toute la structure de l'ouvrage. Les cycles gel – dégel est un phénomène très répandu dans beaucoup de pays, y compris l'Algérie. Il consiste en l'action qu'exerce l'eau sur le béton lors de sa congélation, ce qui induit des fissures internes ou externes dans le matériau, l'endommagement peut arriver jusqu'à l'écaillage, voire l'éclatement dans certains cas. La résistance des mortiers et des bétons à l'action du froid dépend d'un certain nombre de paramètres tels que: la résistance mécanique de ces matériaux, leur degré de saturation et leur structure poreuse [ADN 03]. Dans un matériau poreux, tel que le béton, l'action du froid se manifeste lorsque les molécules d'eau occupant les microfissures, gèlent. Dans les températures très basses, l'eau occupant les pores d'un béton se transforme en glace dont le volume augmente d'environ 9% [JOH 07]. L'eau non gelée est mise sous pression et doit s'écouler pour chercher un exutoire. Lorsque cette eau ne peut pas se déplacer, la pression hydraulique conduit à la création des contraintes qui dépassent la résistance du matériau à la traction, la taille des fissures augmente et les performances mécaniques du matériau seront affectées [CHU 10].

Il est bien connu que le produit d'hydratation qui influe sur les performances des mortiers et bétons est la Portlandite. Sous l'action des cycles de gel – dégel, la dissolution de la Portlandite est à l'origine des dégradations survenues selon Pigeon [PIG 84] et Chabannet [CHA 94]. La Portlandite peut être dissoute lors des migrations de la solution interstitielle pour se recristalliser dans les zones de plus forte porosité ou dans un endroit où la rétention d'eau est favorisée comme la zone de contact entre la matrice et les granulats [RAC 11].

Cependant, cette phase peut être transformée en phase de silicates de calcium hydratés C-S-H, si on substitue une part de ciment par une addition pouzzolanique. La nature, la teneur et la réactivité de l'addition ont un rôle décisif dans la détermination des performances finales du produit cimentaire [ADN 03]. D'autre part, l'incorporation des pouzzolanes dans les ciments (en tant qu'ajout ou adjuvant) a l'avantage de réduire la structure poreuse des mortiers et bétons résultants [RAF 09]. Ces matériaux ont l'aptitude de produire des nouveaux C-S-H suite à leur réaction avec la Portlandite, et d'occuper les micropores vu leur finesse, ce qui peut réduire la porosité et améliorer la résistance des ouvrages au froid.

La consommation de la Portlandite par la pouzzolane a l'avantage de réduire ce risque, c'est ce qui a été rapporté par Chabannet [CHA 94], où le Métakaolin utilisé a induit une diminution de la porosité aux interfaces, ce qui a sensiblement amélioré la résistance du béton à l'action des cycles de gel-dégel.

11.10. Autres avantages :

Les ajouts pouzzolaniques artificielles sont généralement faciles à broyer par rapport au clinker, ce qui permet d'économiser les énergies de broyage. L'effet physique de ces ajouts apporté par leur finesse leur favorise l'occupation des micropores ce qui confie aux mortiers et bétons une meilleure compacité traduite par une réduction de la porosité et la perméabilité de ces matériaux. A cela, s'ajoute leurs propriétés en tant que retardateurs de prise pour le bétonnage à temps froid, du fait que les pouzzolanes participent à l'augmentation de temps de prise. Physiquement, les pouzzolanes améliorent la durabilité par l'augmentation de la résistance aux attaques des sulfates et la réduction de la conductivité ce qui améliore la protection des armatures.

CONCLUSION :

La recherche sur les ajouts a présenté une préoccupation pour beaucoup de chercheurs ces dernières années. Les ajouts pouzzolaniques, du fait de leurs performances, ont connu un essor scientifique et industriel indiscutable. Les argiles calcinées peuvent présenter une solution permettant d'avoir une pouzzolane artificielle, de coût moins cher, tout en garantissant les mêmes performances que les pouzzolanes traditionnelles, telles que la fumée de silice et les cendres volantes, dont le coût et la disponibilité restent des contraintes déterminantes.

Composés des minéraux phylliteux, les argiles peuvent, après calcination, fournir les éléments amorphes de silice et d'alumine qui, entrés en combinaison avec la Portlandite lors de l'hydratation du ciment, conduisent selon la réaction pouzzolanique à la production des nouveaux C-S-H et des hydrates aluminosilicates. Cependant, l'obtention d'une structure amorphe pour ces minéraux argileux est liée à leur déshydroxylation apportée par le traitement thermique qu'ils subissent.

La libération des hydroxyles des feuillets d'une argile, bien qu'elle conduit à l'effondrement total ou partielle de la cristallinité de ces feuillets, n'est atteinte que si la température du traitement est capable de briser les liaisons que forment ces hydroxyles avec les couches T et O qu'englobent les feuillets. La valeur de cette température varie, selon le type d'argile et ses minéraux phylliteux, entre 400 °C et 900 °C.

Pour qu'une argile puisse présenter une pouzzolane artificielle après sa calcination, elle doit satisfaire deux conditions primordiales. Chimiquement, l'argile doit être riche en oxydes de silice et d'alumine, ces composants sont indispensables pour la production, par réaction avec la Portlandite, des nouveaux hydrates C-S-H, CAH et CASH (la norme ASTM C 618 exige un minimum pour ces éléments de 70% en masse, la norme NF P18-513 l'exige à 90% pour les Métakaolins). En matière de minéralogie, l'argile, doit contenir des minéraux phylliteux qui englobent des couches T et O entourées par des hydroxyles. La calcination libère les hydroxyles et permet d'avoir une structure plus désordonnée des feuillets (amorphe), permettant à la silice et l'alumine des tétraèdres et octaèdres de devenir plus réactifs, suite à cette déshydroxylation. De ce fait, le quartz ne peut pas permettre d'avoir une pouzzolane artificielle, les argiles pauvres en silice (et/ou alumine), et exemptées des minéraux phylliteux renfermant des liaisons d'hydroxyles ne peuvent pas l'être également. La calcination à des températures plus importantes (plus de 900 °C) peut affecter l'amorphisation de certains minéraux argileux en leurs causant une recristallisation qui peut affecter considérablement leurs activités pouzzolaniques.

CHAPITRE III :

Méthodes expérimentales

PREMIERE PARTIE : Optimisation du traitement thermique TTh de l'argile**INTRODUCTION :**

Dans ce chapitre, sont présentées les principales techniques utilisées pour la caractérisation de l'argile et l'optimisation de son traitement thermique.

L'argile utilisée est de couleur rouge (Fig. III-1), elle provient des gisements qui s'étalent au nord de la ville de M'sila jusqu'au village de Dehahna (Fig. III-2). Ces gisements présentent une série rouge grés-argileuse, formée de grès rouges à bruns, généralement fins à moyens, comportant quelques éléments grossiers et anguleux. L'épaisseur de formation atteint les 200 m vers la base. Cette formation continentale est azoïque elle est attribué à l'Oligocène. Bien qu'il s'agisse d'une ressource naturelle, il s'agit aussi d'un matériau abandonné qui n'est utilisé, jusqu'ici, que dans des petits travaux de poterie locale.



Fig. III-1. Argile rouge de la région de M'sila (Algérie).



Fig. III-2. Localisation des gisements d'argile utilisée, dans la région de M'sila (Algérie).

1. CARACTERISATION DE L'ARGILE :

1.1. Diffraction des rayons X (DRX) :

La DRX est une technique qui permet l'identification des phases cristallines d'un matériau, Bibi *et al* [BIB 08] ont l'utilisée pour obtenir la composition minéralogique de cette argile. Elle consiste à bombarder le matériau par un faisceau de rayon X monochromatique et parallèle produit par une anticathode de cuivre et à mesurer l'angle par rapport au rayonnement incident des rayons X diffractés et l'intensité de ces rayons au moyen d'un compteur de scintillation. A l'aide de la loi de Bragg : $2d\sin\theta = n\lambda$, où d est la distance inter réticulaire, θ présente l'angle de diffraction et λ la longueur d'onde utilisée, la DRX détermine l'arrangement atomique du matériau et donc ses compositions, chimique et minéralogique.

Il est possible d'identifier une phase minérale, sous réserve qu'elle soit bien cristallisée avec des teneurs d'au moins 2% en volume. En vue de l'analyse diffractométrique des poudres (argiles), les échantillons doivent être broyés à une granulométrie inférieure à 80µm.

1.2. Analyse chimique NF P15-467 :

L'analyse chimique quantitative a été réalisée par spectrométrie à fluorescence des rayons X au laboratoire de la cimenterie d'Ain Kebira à Sétif, sur des échantillons broyés ($\Phi \leq 80 \mu\text{m}$). Cette technique d'analyse élémentaire permet à la fois d'identifier les éléments chimiques présents dans un échantillon et de les quantifier.

Basée sur l'interaction des rayons X avec la matière, la spectrométrie de fluorescence X à dispersion de longueurs d'ondes est une technique d'analyse multi élémentaire, non destructive, d'un échantillon sous forme massive, en poudre ou liquide. Cette méthode permet d'analyser la composition chimique globale d'un échantillon, en éléments majeurs et en éléments traces. Son domaine d'investigation s'étend théoriquement du Bore ($Z=5$) à l'Uranium ($Z=92$). La gamme dynamique de concentration est également intéressante puisque l'on peut analyser de 100% (un corps pur) jusqu'à des limites de détection classique de l'ordre du ppm. L'erreur est classiquement $\leq 1\%$.

L'interaction de photons X primaires avec les atomes de l'échantillon induit une excitation et une éjection d'électrons situés sur certaines orbitales électroniques internes par absorption d'énergie. Le réarrangement électronique qui s'ensuit pour que l'atome revienne à son état fondamental (non excité), provoque une libération d'énergie qui se fait lors des transitions des électrons plus externes vers la lacune créée par l'excitation. Cette énergie est celle de photons X secondaires caractéristiques des éléments présents (phénomène connu sous le nom de "Fluorescence"). La séparation des raies d'émission, après collimation, est réalisée par diffraction sélective sur un cristal analyseur (application de la loi de Bragg). Le nombre de photons émis est mesuré par un compteur proportionnel. Les intensités sont converties en concentration après correction des effets dits de "matrice" comme les interférences spectrales et les effets inter-éléments (effets d'absorption et de rehaussement), selon les courbes d'étalonnage réalisées avec des échantillons de référence certifiés [KAR 02]. Dans ce travail, la spectrométrie de fluorescence X est utilisée pour avoir la composition chimique de l'argile, du gypse, du clinker ainsi que des ciments obtenus.

1.3. Analyses thermiques DSC et ATG :

L'analyse des argiles nécessite l'association de plusieurs techniques. Les techniques thermiques de caractérisation permettent l'étude des transformations que subit un matériau, sous l'effet d'une variation de température, en conduisant à une consommation ou une libération d'énergie associée à une perte de masse ou à une variation de volume.

La Calorimétrie différentielle à balayage DSC (Differential Scanning Calorimetry) est la technique d'analyse thermique utilisée dans ce travail. Le principe de cette technique est basé sur la mesure de la différence de flux de chaleur obtenue par la différence de température entre un creuset contenant l'argile et un creuset vide qui sert comme référence [OUS 12]. La DSC détermine la variation de flux de chaleur perdu (ou absorbé) par l'échantillon sous atmosphère contrôlée à travers le suivi de la température. Les transformations que subissent le matériau chauffé (ou refroidi) s'accompagnent d'un échange de chaleur, la DSC permet de déterminer les températures auxquelles se produisent ces transformations et d'en quantifier les chaleurs dégagées ou absorbées. L'objectif de la DSC est de détecter toute transformation ou réaction dans l'échantillon, que ce soit Endothermique (déshydratation, déshydroxylation, fusion, transition vitreuse...etc.) ou Exothermique (cristallisation, oxydation, gélification...etc.).

Le chauffage d'une argile entraîne l'élimination des matières organiques et le départ de l'eau de constitution de certaines espèces minérales. Il est donc possible de suivre l'influence de la température en mesurant les pertes de masse de la matière étudiée. Ceci constitue le principe de l'analyse thermogravimétrique ATG. La pesée continue des substances peut se faire pendant une variation linéaire de la température en fonction du temps. Lorsque la température des substances en réaction est maintenue constante, on passe au cas limite de la thermogravimétrie isotherme. L'analyse thermogravimétrique consiste donc à déterminer, en fonction de la température, les quantités des constituants volatils adsorbés ou combinés dans la matière. Les valeurs de température correspondant aux pertes de masse apportent des informations complémentaires à celles obtenues par DSC. L'un des avantages du couplage de la DSC/ATG est la simultanéité des mesures sur le même échantillon, avec un contrôle effectif du temps et de la température [FAY 07].

Appareillage :

Une série de mesures et d'analyses thermiques calorimétriques et thermogravimétriques a été faite à l'aide d'un dispositif NETZSCH STA 449 F1 de capacité de 1600 °C, en présence d'Azote (Fig. III-3). Après son broyage, l'échantillon d'argile a été mis dans un creuset avant de subir un chauffage, caractérisé par une montée en température de 5 °C/min jusqu'à la cible de 1000 °C puis un refroidissement de 50 °C/min (Fig. III-4). Cette technique a été utilisée pour la caractérisation de l'argile, le suivi de l'influence des différents traitements thermiques ainsi que pour le suivi de l'évolution des hydrates dans les mortiers.



Fig. III-3. Appareil d'analyses thermiques DSC/ATG.

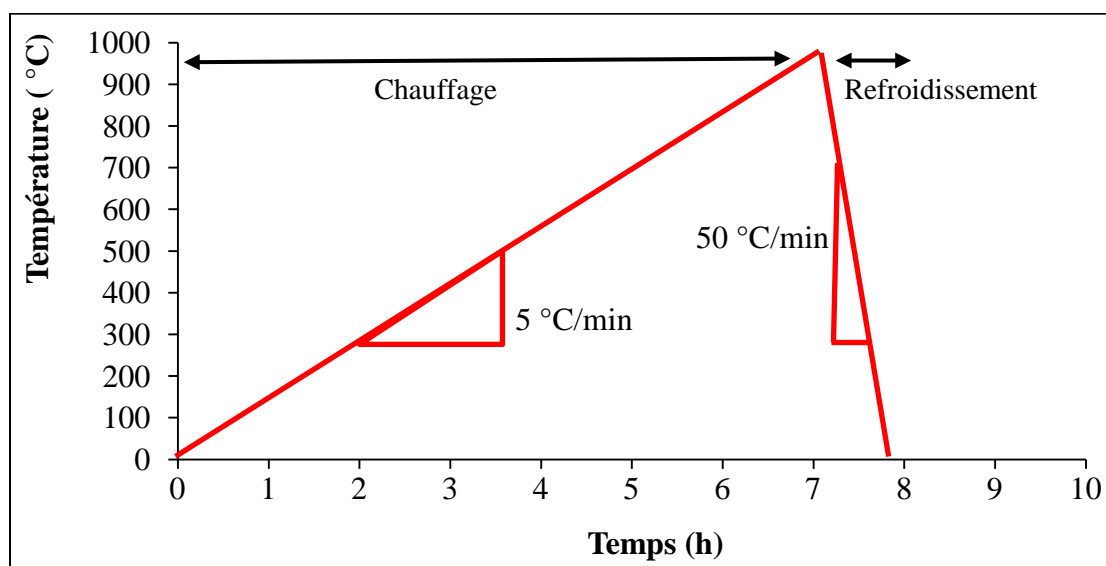


Fig. III-4. Cycle de température choisi pour les analyses thermiques DSC/ATG

1.4. Analyse Infra Rouge à transformée de Fourier (IRTF) :

C'est une technique analytique qui permet l'analyse quantitative d'une molécule. La molécule est composée d'atomes liés entre eux par des liaisons qui peuvent être considérées comme des ressorts qui possèdent des fréquences de vibration propres (vibration de valence, d'élongation ou de déformation angulaire) et qui absorbent les rayons électromagnétiques d'énergie correspondante. Ainsi, une molécule exposée à un rayonnement infrarouge, absorbe une certaine quantité d'énergie qui, si elle est voisine de l'énergie de vibration d'une partie de cette molécule, sera absorbée par cette dernière et on enregistrera une diminution de l'intensité lumineuse réfléchie ou transmise.

L'IRTF permet de mettre en évidence la présence d'une liaison particulière par rayonnement ayant une longueur d'onde qui varie entre 0,1 μm et 1000 μm . Le nombre d'onde est l'unité la plus utilisée en spectrométrie IR, il a l'avantage d'être directement proportionnel à la fréquence du rayonnement absorbé. La relation entre la longueur d'onde et le nombre d'onde est donnée par l'équation :

$$\text{Longueur d'onde } (\mu\text{m}) = 10000 \times [1 / \text{nombre d'onde } (\text{cm}^{-1})] \quad (\text{III-1})$$

La technique de l'IRTF vient de compléter les analyses microstructurales effectuées sur l'argile étudiée. Les variantes d'argile (brute et traitées) ont été analysées par un spectromètre Infra Rouge à transformée de Fourier, Bruker Optik (modèle Tensor 27) de capacité 600 à 4000 cm^{-1} (Fig. III-5). Le traitement graphique des spectres a été obtenu à l'aide du logiciel OPUS (version 4.0). Ces spectres représentent des courbes de Transmittance T (en %) ou d'absorbance ($\log(1/T)$) en fonction du nombre d'onde. L'interprétation d'un spectre IR repose sur l'étude des vibrations des groupes. Elle est basée sur la détermination de la fréquence et de l'intensité des bandes d'absorption caractéristiques et des modes vibrationnels [OUS 12]. La littérature fournit un grand nombre de spectres qui ont été interprétés notamment pour les minéraux argileux.



Fig. III-5. Spectromètre Infra Rouge à transformée de Fourier.

1.5. Essai de bleu de méthylène NF P94 -068 :

L'objectif de l'essai est d'évaluer la richesse en argile d'un sol en mesurant sa capacité d'adsorption des molécules de bleu de méthylène. Le principe de la méthode consiste à contrôler l'adsorption du bleu de méthylène injecté dans un bain aqueux contenant des fines de l'échantillon d'argile, en observant une goutte de suspension déposée sur une feuille de papier filtre. La tache formée se compose d'un dépôt central du matériau, coloré d'un bleu, entouré d'une zone humide incolore. La saturation des fines en bleu, se traduit par la formation d'une auréole bleue claire persistante autour du dépôt central. L'essai s'effectue sur les fines ($\leq 80 \mu\text{m}$) contenues dans un sol dans le but de révéler leur nature argileuse et de déterminer leur concentration.

On appelle valeur au bleu de méthylène d'un sol VBS, la quantité exprimée en gramme de bleu de méthylène adsorbée par 100 g de fines. La valeur du bleu du sol est donnée par la formule suivante :

$$\text{VBS} = 100 (\text{B}/\text{m}) \quad (\text{III-2})$$

Avec :

B est la masse de bleu introduite dans la solution (solution à 10 g/l).

m est la masse sèche de la prise d'essai.

1.6. Limites d'Atterberg NF P 94-051 :

On détermine par cet essai les limites de liquidité et de plasticité d'un sol. Cet essai est réalisé sur un échantillon d'argile passant au tamis de $400 \mu\text{m}$. Les limites d'Atterberg sont des constantes physiques conventionnelles qui marquent les seuils entre :

- Le passage d'un sol de l'état solide à l'état plastique (limite de plasticité : w_p).
- Le passage d'un sol de l'état plastique à l'état liquide (limite de liquidité : w_l).

Ces limites, obtenues à l'aide de l'appareil de Casagrande, ont pour valeur la teneur en eau du sol à l'état de transition considéré, exprimée en pourcentage du poids du matériau sec. La différence ($I_p = w_l - w_p$) qui définit l'étendue du domaine plastique, est particulièrement importante, c'est l'indice de plasticité.

2. CALCINATION DE L'ARGILE :

Après son broyage, l'argile a subi les différents traitements thermiques choisis à l'aide d'un four électrique de marque CERADEL N660 de capacité de 1100 °C (Fig. III-6). Le cycle de traitement thermique (TTh) est constitué d'une rampe de montée en température à une vitesse de 5 °C/min, suivie d'un palier isotherme à la température maximale et une rampe de refroidissement de 50 °C/min jusqu'à 20 °C (Fig. III-7).



Fig. III-6. Four utilisé pour le traitement thermique de l'argile.

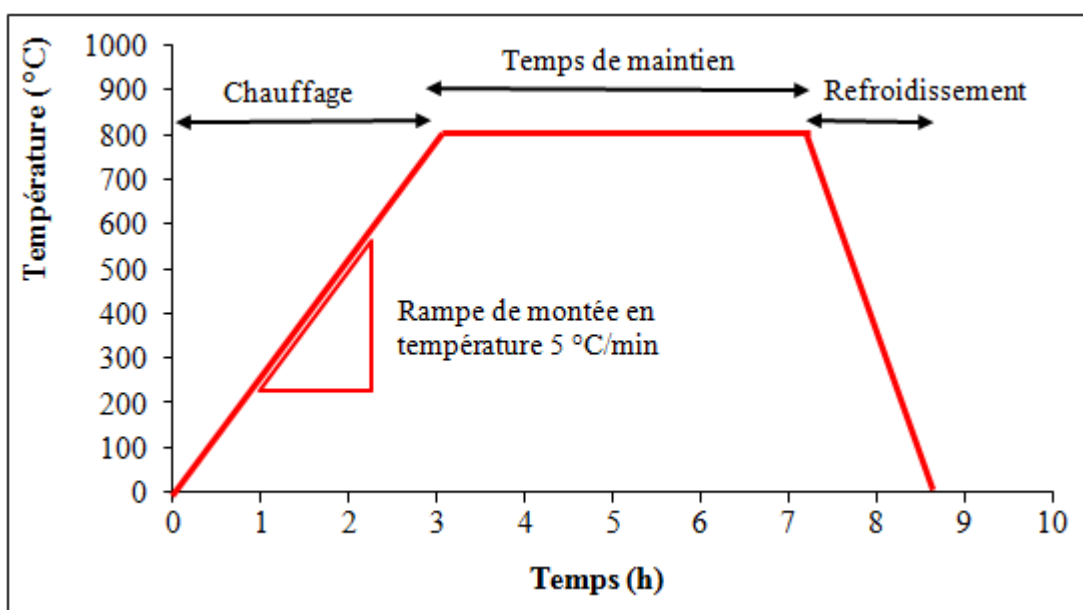


Fig. III-7. Cycles de traitement thermique, choisis pour l'argile.

2.1. Caractérisation des argiles calcinées :

Après leur broyage et calcination, les argiles traitées selon les différents TTh ont été analysées afin d'évaluer les changements physiques et microstructuraux apportés par chaque TTh. De ce fait, et comme les premiers paramètres affectés par la température sont la masse de l'échantillon d'argile et son volume du fait de la perte de masse, une évaluation de la masse volumique a été faite pour toutes les variantes. A l'échelle microstructurale, l'effet des différents TTh a été évalué à travers les techniques d'analyse thermique DSC et ATG, ainsi que l'analyse Infra Rouge à transformée de Fourier.

2.1.1. Masse volumique absolue (NF 94 – 054) :

Il s'agit d'un rapport entre la masse de l'échantillon et le volume qu'il occupe. L'essai de la masse volumique absolue a été conduit à l'aide d'un pycnomètre (Fig. III-8), rempli d'éthanol (liquide inerte assurant la non réactivité avec le matériau) jusqu'au niveau V_0 . La masse M de 60 à 64 g d'argile finement broyée est ensuite versée dans le pycnomètre, jusqu'à ce que le volume final après stabilisation et sortie des bulles d'air, devienne V_1 . La masse volumique est obtenue du rapport : $\rho \text{ (g/cm}^3\text{)} = M / (V_1 - V_0)$.



Fig. III-8. Pycnomètre utilisé pour l'évaluation de la masse volumique.

2.1.2. Suivi des argiles calcinées par DSC, ATG et IRTF :

Après avoir analysé l'argile à l'état brut par les techniques thermiques DSC et ATG et la technique IRTF, les différentes variantes issues des différents TTh ont subi également ces analyses. L'objectif du deuxième passage de ces analyses est d'identifier les modifications apportées par chacun des traitements thermiques.

En matière de DSC, il s'agit de comparer les aires des pics, correspondants à la déshydroxylation et la décarbonatation, à l'état brut et après calcination par chaque TTh. De même, l'ATG a été utilisée pour comparer les pertes de masse dues aux différents accidents thermiques suite à chaque TTh par rapport à celles enregistrées pour l'argile brute non calcinée. La technique des analyses thermiques nous a permis de suivre et d'évaluer les quantités d'eaux et de CO₂ perdues après chaque TTh.

Pour l'analyse Infra Rouge IRTF, il s'agissait du même principe, comparaison entre le spectre apporté par l'argile brute et ceux enregistrés pour les argiles calcinées sous les différents TTh. La comparaison s'effectuait sur la bande des hydroxyles à 3600 cm⁻¹, et une seule bande des carbonates qui a présenté l'aire la plus importante du spectre (1435 cm⁻¹).

3. PREPARATION DES CIMENTS :

L'argile a été étudiée pour être valorisée comme ajout dans la fabrication d'un éco-ciment. Pour cela, et afin d'obtenir ce ciment à circuit ouvert, nous avons préparé les composants nécessaires pour cette fabrication, à savoir l'argile, le clinker et le gypse.

3.1. Matériaux :

3.1.1. Clinker :

Le clinker est le constituant principal du ciment artificiel, il résulte de la cuisson d'un mélange composé d'environ 80 % de calcaire (chaux) et de 20 % d'argile (silice). La cuisson de ce mélange s'est fait à une température d'environ 1 450 °C pour donner le clinker. Pour faciliter son broyage nous avons opté premièrement à la réduction de la taille de ses particules à travers l'opération de concassage.

3.1.2. Gypse :

Le gypse est une matière nécessaire pour la fabrication du ciment, son addition au clinker a pour but de régler la prise du ciment. Grâce au gypse, la prise du ciment s'effectue au plus tôt une demi-heure après le début de l'hydratation. Sans le gypse, la prise serait irrégulière et pourrait intervenir trop rapidement.

3.1.3. Broyage :

Pour pouvoir fabriquer un ciment à partir de l'argile, du clinker et du gypse, il a fallu réduire la taille des grains de ces matériaux à des dimensions de l'ordre de 80 µm. Le broyage séparé s'est effectué à la cimenterie d'AIN Kebira à l'aide d'un broyeur traditionnel à boulets

(Fig. III-9). Le principe est de laisser à chaque fois une quantité de 5 kg du matériau à l'intérieur du broyeur pendant un temps défini (entre 1 et 2 heures) selon le matériau, puis on procède à l'estimation de sa finesse (SSB). L'objectif a été d'arriver à une SSB d'environ de $3200 \text{ cm}^2/\text{g}$ pour le clinker (le matériau le plus dur) et proche de $3600 \text{ cm}^2/\text{g}$ pour l'argile brute et le gypse.



Fig. III-9. Broyeur à boulets.

3.2. Formulation des ciments avec 10 % d'ajout :

L'opération de formulation des ciments consiste en l'incorporation des matériaux broyés clinker, gypse et argile, ensemble avant d'être mélangés pour avoir un ciment. Bien que le gypse soit utilisé pour toutes les variantes de ciment voulues à une proportion de 5% de la masse totale du ciment, la quantité de l'argile n'a pas été facile à déterminer. Un choix initial de 10% a été adopté dans cette partie, avant d'être réajusté dans le chapitre suivant consacré à l'optimisation du taux de substitution de l'ajout. Pour les variantes des ciments composés, la teneur en clinker a été 85%, tandis qu'elle a présenté 95% pour le ciment témoin sans ajout.

L'obtention des différentes variantes de ciment s'est effectuée après malaxage et homogénéisation des trois composants (clinker, gypse et argile). Il s'agit d'une opération mécanique purement traditionnelle. Les matériaux ont été introduits avec les teneurs prédéfinies dans des boîtes en carton, puis une agitation continue pendant 5 à 10 minutes a été manuellement conduite jusqu'à l'obtention d'un matériau homogène.

3.3. Confection des éprouvettes de mortier (NF 196 -1) :

Le mortier normalisé est un matériau qui sert à définir certaines caractéristiques d'un ciment, notamment sa résistance. Des éprouvettes $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ de mortier normalisé ont été confectionnées selon un protocole très précis (NF 196 -1) à partir de sable normalisé "CEN EN 196-1", de ciment et d'eau. Le sable normalisé utilisé est un sable siliceux naturel de masse volumique absolue $2,6 \text{ t/m}^3$. La composition des mortiers testés a été la suivante :

- Sable normalisé = 1350 g.
- Ciment = 450 g.
- Eau de gâchage = 225 g (le rapport de E/C est donc 0,50).

Les moules ont été conservés pendant 24 h avant leur démoulage dans le laboratoire sous la température ambiante et sous protection de film plastique qui entoure les moules afin d'assurer un conditionnement endogène (sans perte d'eau) pour les éprouvettes. Après démoulage les éprouvettes ont été conservées dans l'eau jusqu'au jour d'essai.

3.3.1. Résistance mécaniques (NF 196 -1) :

Les tests de résistance mécanique en flexion et en compression ont été effectués sur les mortiers à 2, 7, 28 et 90 jours conformément à la norme NF 196-1. Les essais de flexion par trois points ont été conduits sur une presse INSTRON 2620-601 (Fig. III-10a), alors que ceux de compression ont été effectués sur une presse 3R (Fig. III-10b). Trois éprouvettes de chaque variante ont été soumises à la flexion, la résistance caractéristique à la flexion de la variante a été prise égale à la moyenne des trois valeurs. Les 6 demi-éprouvettes issues de flexion ont subi l'essai de compression dont la valeur retenue a été la moyenne des 6.

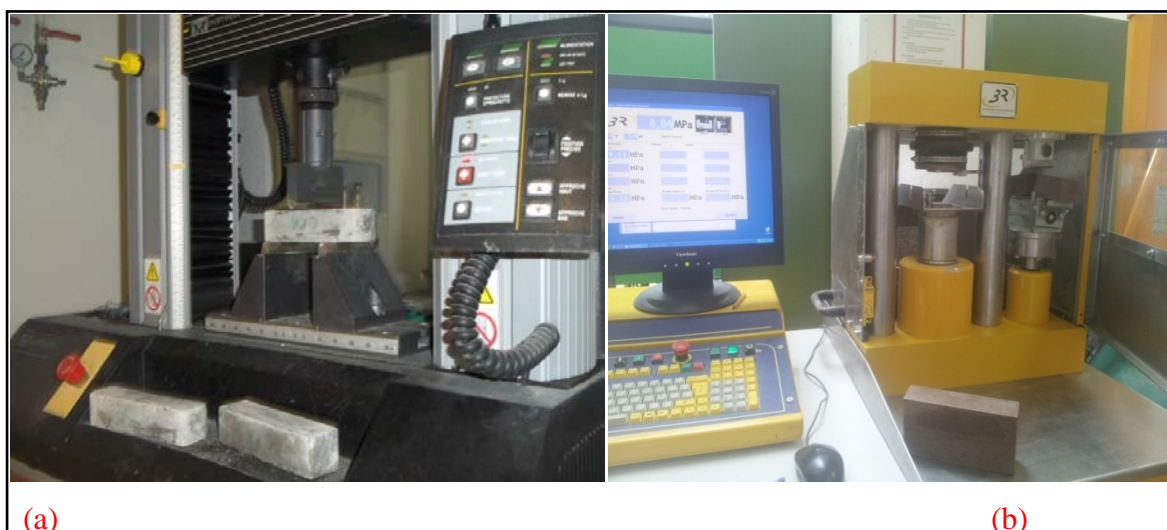


Fig. III-10. Presses utilisées pour les essais mécaniques : (a) flexion, (b) compression.

3.3.2. Indice d'activité :

Il s'agit d'un indicateur qui estime l'activité pouzzolanique d'une variante par rapport au ciment témoin, en faisant le rapport des deux résistances mécaniques à 28 jours. Cet indice, inspiré de la norme NF P18-513 relative au Métakaolin, a été calculé pour toutes les variantes. Il est à noter que les résultats obtenus à partir de cet indice présentent beaucoup plus une évaluation des résistances relatives de nos variantes, le degré d'activité pouzzolanique nécessite des tests beaucoup plus approfondis.

3.3.3. Analyse thermogravimétrique des mortiers, quantification des C-S-H et $\text{Ca}(\text{OH})_2$:

L'hydratation de ciment est l'opération qui permet aux minéraux C_3S , C_2S , C_3A et C_4AF de réagir avec de l'eau pour produire des phases hydratées dont les principales sont les silicates de calcium hydraté C-S-H, la Portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et l'ettringite $\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$. Sous l'effet des hautes températures, ces hydrates se décomposent en libérant de l'eau, ce qui permet d'enregistrer des pertes de masse par l'analyse thermogravimétrique ATG [AME 09]. L'évaluation de ces pertes de masse permet de quantifier les quantités d'eau ayant réagi avec le ciment (eau non-évaporable), ce qui est le principe de cette technique. La difficulté de cette méthode (ATG) réside en la détermination des intervalles de température correspondante à chaque hydrate et qui varient selon les auteurs [PIE 03].

La technique thermogravimétrique consiste à mettre un échantillon de poudre finement broyée sous l'effet de température entre 20 à 1000 °C (Fig. III-4) avec une vitesse de montée de 5 °C/min et de refroidissement de 50 °C/min. La perte de masse due aux C-S-H et de Portlandite pour chaque variante a été prise dans des intervalles de températures choisies à partir des courbes ATG obtenues. Cette analyse nous a permis de quantifier la teneur de chaque variante, après 28 jours d'hydratation, en eau relative à la présence des C-S-H et CH.

4. EFFET DES HAUTES TEMPERATURES :

Les ajouts pouzzolaniques présentent une solution pour améliorer les performances des mortiers et bétons dans les conditions thermiques extrêmes. Ils participent à l'augmentation de la quantité des C-S-H, tout en minimisant le taux des cristaux de Portlandite, cela diminue les pores et limite la fissuration due à la déshydroxylation de la Portlandite [CHI 03, MOR 10].

Cet essai, dont le protocole expérimental est représenté sur la Figure. III-11, vise à tester la pouzzolanité de l'argile calcinée et de suivre l'évolution de la résistance et la perte de masse des mortiers à bases des différentes variantes de ciment. Les éprouvettes de mortier durci,

après conservation dans l'eau à la température ambiante pendant 28 jours et exposition à l'air libre dans le laboratoire pendant 48 heures pour éliminer l'eau libre et arriver à un équilibre de poids, ont été mises sous l'effet des hautes températures. L'essai consiste à mettre les éprouvettes dans un four électrique, sous 600, 800 et 1000 °C. Les températures choisies sont en lien direct avec le comportement de l'argile, qui a connu selon l'analyse thermique de DSC, une déshydroxylation après 600 °C, une décarbonatation à 800 °C, et un effondrement de sa structure cristalline à 1000 °C. Ces températures présentent également les seuils de départ de la totalité d'eau de la pâte [ALB 95], après déshydratation des C-S-H et déshydroxylation de la Portlandite, en arrivant à la décomposition de la calcite et la chute de résistance [HAN 09b]. Les pertes des éprouvettes en masse et en résistance ont été calculées à partir des équations suivantes :

$$\Delta m (\%) = 100 * \frac{(m_{i0} - m_{i1})}{m_{i0}} \quad (\text{III-3})$$

$$\Delta F (\%) = 100 * \frac{(F_{i0} - F_{i1})}{F_{i0}} \quad (\text{III-4})$$

Où :

$\Delta m (t) (\%)$ est le pourcentage de perte en masse après exposition à la température (t).

$m_{i0} (t)$ est la masse initiale de la variante (i) avant l'essai.

$m_{i1} (t)$ est la masse finale de la variante (i) après l'essai.

$\Delta F (t) (\%)$ est le pourcentage de chute de la résistance après exposition à la température (t).

$F_{i0} (t)$ est la résistance initiale de la variante (i) avant l'essai.

$F_{i1} (t)$ est la résistance résiduelle de la variante (i) après l'essai.

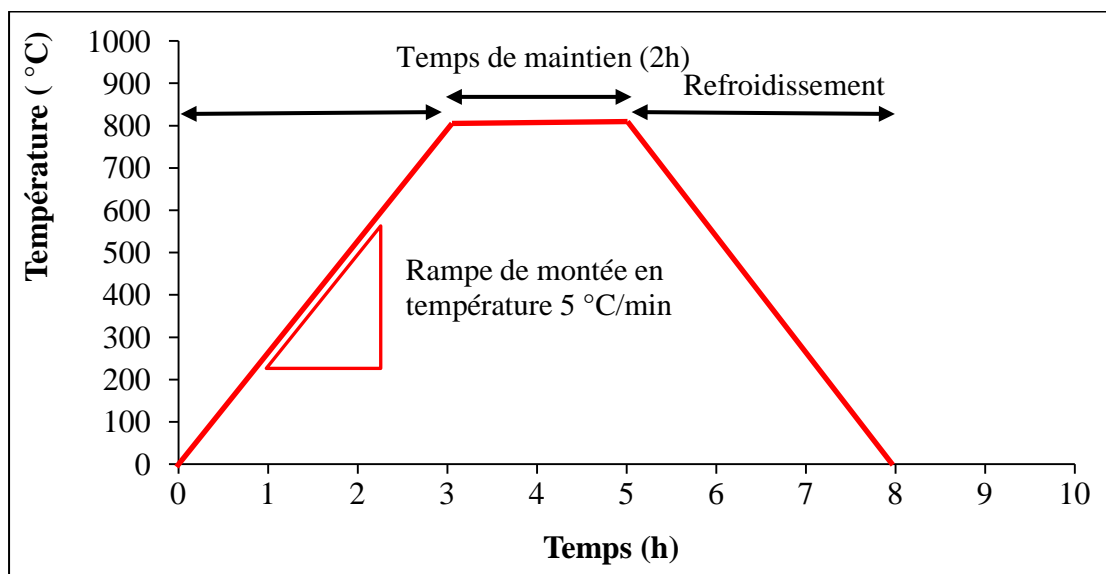


Fig. III-11. Cycles adoptés pour l'exposition des mortiers aux hautes températures.

DEUXIEME PARTIE : Optimisation du taux de substitution de l'argile calcinée

INTRODUCTION :

Après avoir tiré le TTh optimal qui a permis d'avoir une pouzzolanicité optimale, caractérisée par une déshydroxylation maximale et une décarbonatation minimale, l'intérêt de cette partie sera de jouer sur la teneur du ciment en argile calcinée. Ces teneurs, qui présentent les pourcentages de substitution de clinker, ont été fixées à 0, 10, 15 et 20% (en masse). L'étude concernera la caractérisation des ciments anhydres, des pâtes de ciment et des mortiers.

5. CIMENTS ANHYDRES :

5.1. Préparation des matériaux :

A partir des mêmes provenances, le clinker, le gypse et l'argile ont été récoltés. Les matériaux ont été séparément broyés, à l'aide du broyeur à boulets, jusqu'aux finesses voulues, puis tamisés et préparés pour la formulation des ciments.

5.2. Formulation des ciments :

Les matériaux sont mélangés selon les proportions choisies, l'opération de malaxage et homogénéisation a permis d'avoir des ciments plus ou moins homogènes.

5.3. Essais préliminaires : Composition chimique, Masse volumique et SSB.

Les quatre variantes de ciment anhydre ont subi des caractérisations préliminaires pour pouvoir identifier l'impact que peut faire le changement de la teneur en argile sur les ciments. Selon la norme NF P15-467 une analyse de composition chimique des ciments par fluorescence des rayons X a été obtenue. Pour compléter la comparaison, les quatre variantes ont été caractérisées en matière de masse volumique et Surface Spécifique de Blaine SSB, selon les normes NF 94-054 et NF 196-6 respectivement. L'essai de la SSB consiste à mettre une masse m_c du matériau (à déterminer selon NF 196-6) dans la cellule du Perméabilimètre, puis la tasser à l'aide d'un piston. La mesure du temps nécessaire pour que le liquide se déplace du niveau 1 au niveau 2 permet de calculer la SSB du matériau à l'aide de la formule (III-5) :

$$SSB = \frac{K \cdot \sqrt{e^3} \cdot \sqrt{t}}{\rho \cdot (1-e) \cdot \sqrt{0,1\eta}} \text{ (cm}^2\text{/g)} \quad \text{(III-5)}$$

Où : K constante de l'appareil (2,198), e : porosité du lit (0,5), t : temps (secondes), ρ : masse volumique du matériau (cm^3/g) et η : viscosité de l'air à la température de l'essai (à $T = 20^\circ\text{C}$, la viscosité de l'air $\eta = 18.19 * 10^{-6}$ Pa.s (NF 196-6).



Fig. III-12. Perméabilimètre de Blaine.

6. PATES DE CIMENT :

Les pâtes obtenues à partir des quatre variantes de ciment ont été également caractérisées, d'où l'effet de la teneur en argile a été étudié en matière de demande en eau pour une consistance normalisée, début et fin de prise.

6.1. Consistance Normalisée (NF 196 - 3) :

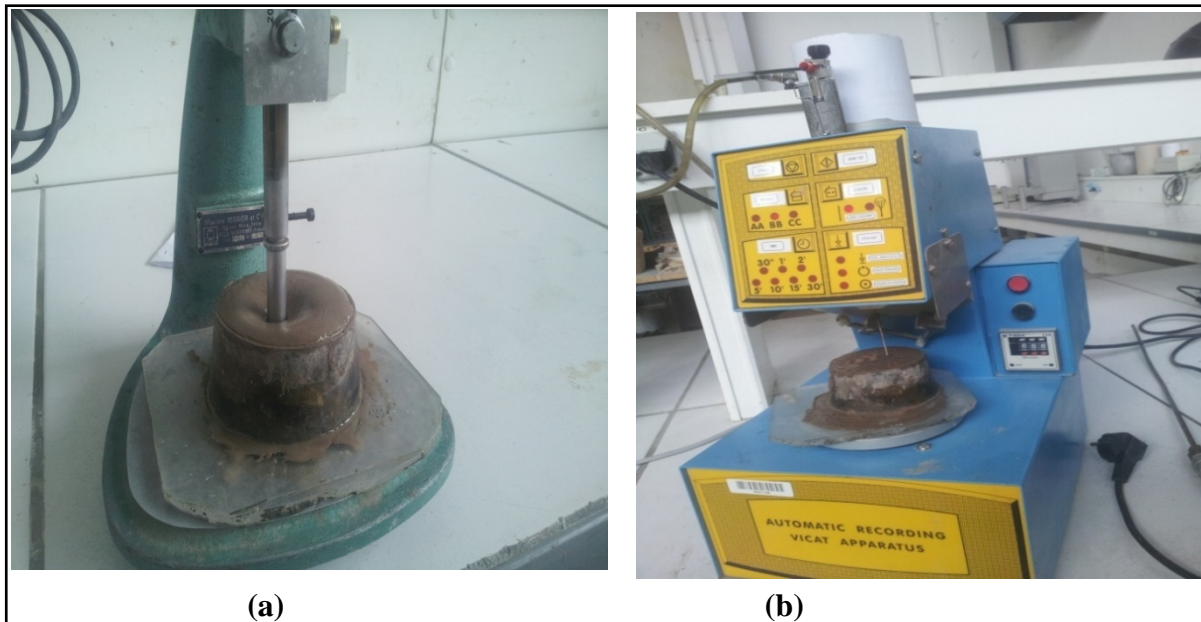


Fig. III-13. Appareils Vicat.

A l'aide l'appareil de Vicat (Fig. III-13a), l'essai de consistance normalisée consistait en la recherche de la quantité d'eau qui permet d'avoir un enfoncement de la sonde de l'appareil

Vicat de 6 ± 1 mm, valeurs exigées par la norme NF 196-3. En gardant la même ouvrabilité pour les quatre variantes, l'essai nous a permis d'estimer la demande en eau de chaque variante et de calculer les rapports E/C résultants.

6.2. Temps de prise (NF 196 – 3) :

Les constituants anhydres de ciment donnent naissance, en présence d'eau, à des C-S-H et de Portlandite formant un gel microcristallin, à l'origine du phénomène dit de « prise ». C'est le développement et la multiplication de ces microcristaux dans le temps qui augmente la prise et la résistance.

La présence de régulateur de prise (gypse) dans la masse des ciments offre à ces derniers, après gâchage, une prise qui commence après une période bien déterminée. Par ailleurs, la présence de l'argile calcinée en différentes teneurs peut affecter considérablement ces périodes de prise, d'où la nécessité de connaître la phase de début de prise des différentes variantes de ciment. L'essai a été réalisé à l'aide de l'appareil de Vicat Numérique (Fig. III-13b) qui donne deux repères pratiques : le début de prise et la fin de prise.

7. MORTIERS :

L'étude des caractéristiques mécaniques des variantes de ciment était un point déterminant dans l'identification de la meilleure teneur en argile calcinée pour le ciment. Ces caractéristiques, suivies à travers des mortiers normalisés, présentent un complément pour la caractérisation physico chimique effectuée sur les ciments anhydres et les pâtes de ciment.

7.1. Affaissement (NF 1015 - 3) :

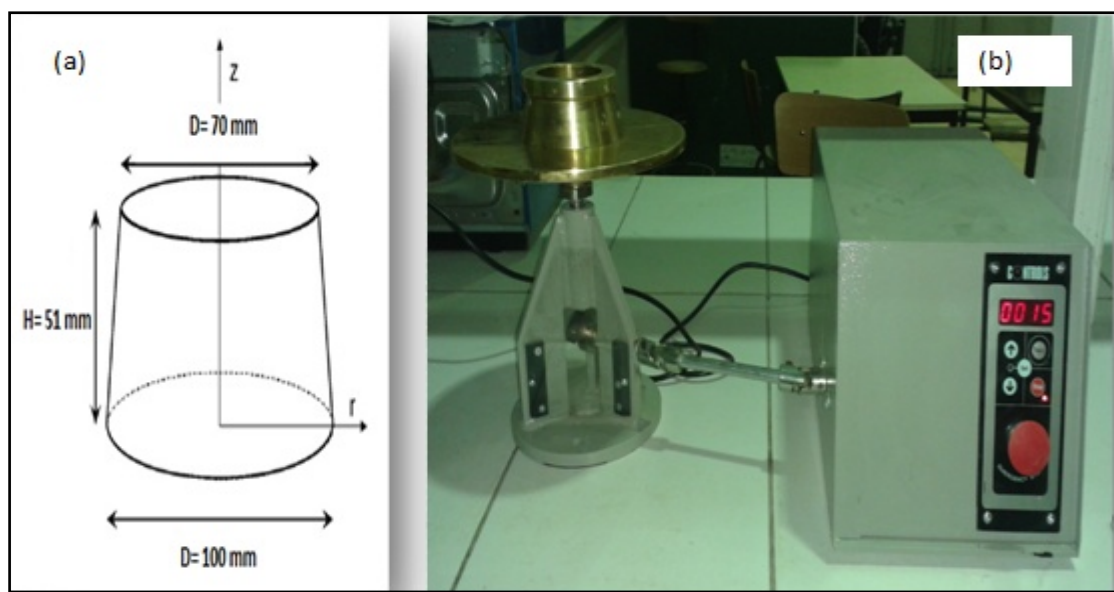


Fig. III-14. Dispositif pour la mesure d'affaissement des mortiers.

L'objectif de cet essai est de déterminer la valeur d'étalement de mortier, des différentes variantes de ciment. Un prélèvement de mortier frais, a été testé à l'aide d'un mini cône (Fig. III-14a) et le plateau d'une table à secousses (Fig. III-14b). L'échantillon de chaque mortier a été soumis à un nombre donné de secousses verticales en soulevant la table à secousses et en la laissant retomber librement d'une hauteur donnée selon la norme NF EN 1015-3.

A partir des mêmes conditions de coulages pour toutes les variantes, cet essai nous a permis d'avoir une idée sur l'évolution de l'ouvrabilité des mortiers en fonction de la teneur en argile calcinée.

7.2. Propriétés rhéologiques :

L'influence de la teneur des ciments en argile calcinée sur l'ouvrabilité des mortiers, nécessite un suivi de leurs propriétés rhéologiques. A partir de cet essai, la viscosité plastique et le seuil de cisaillement ont été tirés pour toutes les variantes de mortier à leur état frais.

L'appareil utilisé est un rhéomètre à pale, composé de trois parties principales, à savoir : une pale en acier, un récipient et un agitateur (Fig. III-15). Il est couplé à l'ordinateur selon un programme qui permet d'enregistrer et de calculer à chaque instant les propriétés d'écoulement du matériau étudié. Le rhéomètre a été élaboré et validé par Soualhi [SOU 14], avec une erreur de répétabilité inférieure à 10%, et un bon indice de reproductibilité, ce qui donne une certaine fiabilité aux résultats obtenus.



Fig. III-15. Rhéomètre à pale.

Le programme de calcul, proposé par le même auteur [SOU 14], considère que le comportement rhéologique des mortiers frais est similaire à celui des fluides de Bingham donné par l'équation suivante :

$$\tau = \tau_0 + \mu \dot{\gamma} . \quad (\text{III-6})$$

Où:

- τ_0 (Pa) présente le seuil de cisaillement de Bingham, décrivant la contrainte minimale nécessaire pour commencer l'écoulement.
- μ (Pa.s) est la viscosité plastique de Bingham, relative à la résistance du matériau à l'écoulement.
- τ (Pa) et $\dot{\gamma}$ (1/s) sont respectivement, la contrainte de cisaillement et le taux de cisaillement du matériau.

7.3. Chaleur d'hydratation (Méthode semi adiabatique NF 196 – 9) :

La chaleur d'hydratation des quatre variantes de ciment a été mesurée par calorimétrie semi adiabatique durant les premiers jours d'hydratation. Le principe de la méthode, dite aussi de Langavant, consiste à introduire, dans des calorimètres appropriés (Fig. III-16), des échantillons de mortier correspondant aux variantes étudiées afin de déterminer, après l'évolution de la température, la quantité de la chaleur dégagée.



Fig. III-16. Calorimètres utilisés dans l'enceinte climatique pour l'essai de chaleur d'hydratation.

La norme indique qu'à une échéance donnée, la chaleur d'hydratation totale est la somme de la chaleur accumulée dans le calorimètre et celle dissipée vers le milieu ambiant pendant la durée d'essai. L'échauffement du mortier, fonction principalement de la nature du ciment, est généralement compris entre 10 °C et 50 °C. Notons que l'essai s'est déroulé dans une chambre climatique à (20 ± 2) °C et 50% d'humidité relative. La chaleur d'hydratation a été calculée de la formule suivante :

$$\varphi (j/g) = \frac{C}{m_c} \theta_t \frac{1}{m_c} \int_0^t \alpha \theta_t dt \quad (\text{III-7}).$$

Où :

- C : la capacité thermique totale du calorimètre (j/ °C).
- m_c : la masse de ciment contenu dans l'échantillon d'essai (g).
- t : la durée d'hydratation (heures)
- θ_t : l'échauffement de l'échantillon d'essai à l'instant t (°C).
- α : coefficient de perte thermique totale du calorimètre (j/h/ °C).

La préparation des variantes de mortier s'est fait selon la norme sus indiquée. Un échantillon de mortier de chaque variante est mis dans une boîte à mortier avant d'être introduite dans le calorimètre. Des mesures des températures des échantillons dans les calorimètres étaient prises chaque 10 minutes les 5 premières heures puis toutes les heures jusqu'à la fin d'essai. Les calculs sont effectués conformément à la norme NF 196-9, d'où, l'évolution de la température d'échauffement et la chaleur d'hydratation de chaque variante de mortier sont déterminées.

7.4. Résistances mécaniques (NF 196 – 1) :

Après confection des éprouvettes de mortier $4*4*16 \text{ cm}^3$ selon la norme NF 196-1, les essais caractéristiques de résistances mécaniques en flexion et en compression ont été conduits selon la même norme. Les tests de résistance en compression et flexion ont été effectués sur des mortiers normalisés à 2, 7, 28 et 90 jours.

7.5. Evolution d'hydratation et des hydrates :

Le suivi de l'évolution des hydrates, notamment C-S-H et $\text{Ca}(\text{OH})_2$ à 2, 7 et 28 jours pour les quatre variantes s'est fait à l'aide de l'analyse thermogravimétrique ATG. Cette analyse nous a permis d'évaluer l'avancement de production de ces hydrates dans chacune des variantes. Un autre indicateur peut se servir pour mieux suivre cette évolution d'hydratation, c'est le degré d'hydratation. Il peut être défini comme étant le rapport entre la quantité de ciment ayant réagi à l'instant « t » par rapport à celle initiale [MAT 10], d'une façon plus

généralisée, il présente le rapport de la valeur d'une propriété (physique ou chimique) considérée à l'instant donné à sa valeur ultime [AKL 11].

Le degré d'hydratation a un lien direct avec la formation des hydrates dans le ciment, notamment C-S-H et CH [MOU 03], du fait qu'à la formation des derniers cristaux de Portlandite, cela correspond théoriquement à un degré d'hydratation de 100%. Son principe repose sur l'hypothèse de la conservation de masse, il donne à un moment donné, le taux d'hydratation d'un ciment par rapport à celui maximal que ce ciment peut atteindre s'il consomme la totalité de son eau. Pour le calculer on s'est servi par la courbe ATG de chaque variante.

L'analyse thermogravimétrique s'est utilisée également dans l'étude du processus d'hydratation en suivant l'évolution des quantités de Portlandite résiduelle et celle que l'ajout pouzzolanique a fixé dans le temps.

7.6. Fréquence de résonance et module élastique dynamique (P18 – 414) :

C'est une méthode qui utilise des relations entre la fréquence propre d'un corps sous vibration et ses propriétés élastiques. Le matériau est supposé homogène, isotrope et parfaitement élastique, cependant cette méthode peut s'appliquer aux systèmes hétérogènes comme le cas de nos éprouvettes de mortier [OUS 12], dont le but a été de calculer le module élastique dynamique.

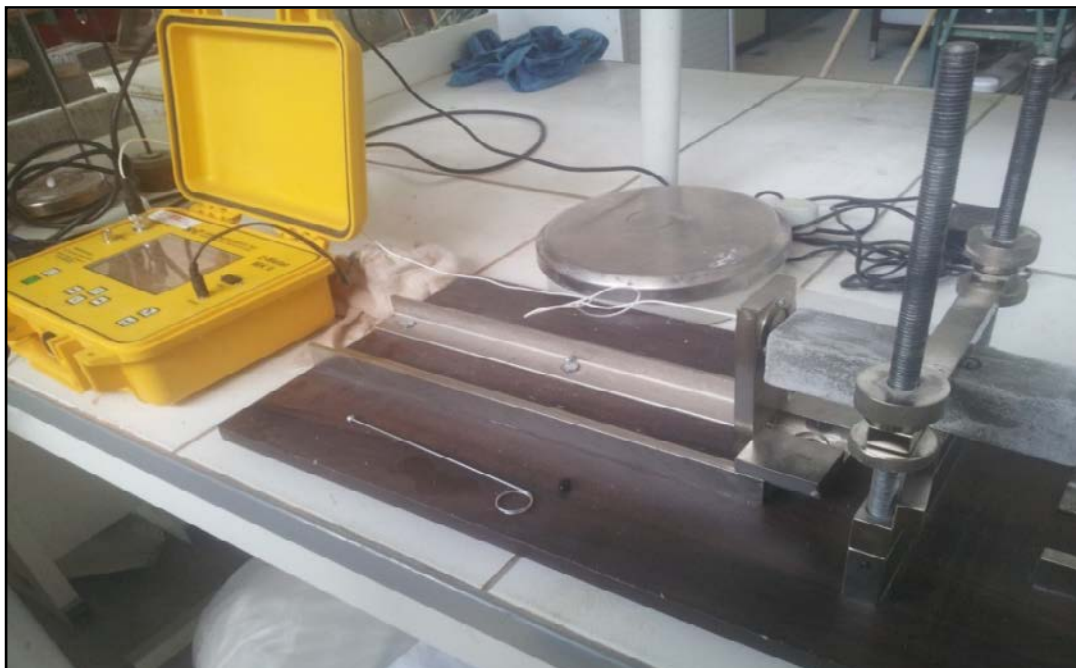


Fig. III-17. Dispositif utilisé pour l'évaluation de la fréquence de résonance et du module élastique dynamique.

Pendant l'essai, l'éprouvette de mortier $4*4*16 \text{ cm}^3$ fixée sur un banc d'essai, est excitée mécaniquement par une bille en acier sur l'une de ces facettes. Un capteur situé à l'extrémité opposée a été relié à l'appareil Emeter Mk IITM qui donne la fréquence propre de résonance du matériau et son module dynamique d'Young. En mode de vibration longitudinale, le module dynamique d'Young est donné par [OUS 12] :

$$E_{\text{dynamique}} = D \cdot M \cdot n'^2 \quad (\text{III-8})$$

Avec : n' (en 1/s) : fréquence de résonance en mode de vibration longitudinale.

D (en 1/m) = $4 (L/bt)$, où : L , b et t son les dimensions de l'éprouvette.

M (en $N \cdot S^2/m$) : masse de l'éprouvette.

Cet essai nous a permis de différencier entre les différentes variantes en matière de module dynamique et d'apprécier le rôle de la teneur en argile sur la propagation des vibrations dans le matériau.

7.7. Retrait et Gonflement NF P15-433 :

Il s'agissait d'une mesure continue des variations dimensionnelles (longitudinales) des éprouvettes de mortier des différentes variantes, les mesures ont été prises à 4, 7, 14, 21 28 et 90 jours. La norme NF P15-433 prescrit une conservation des éprouvettes de mortier $4*4*16 \text{ cm}^3$, confectionnées selon la norme NF 196-1, dans l'air d'une chambre climatique, à



Fig. III-18. Evaluation du retrait/gonflement des éprouvettes de mortier.

température ambiante de 20 ± 2 °C et humidité relative (RH) de 50%, pour les mesures de retrait, et dans l'eau (à 20 ± 2 °C) pour celles de gonflement.

L'intérêt de cet essai est de voir l'influence de la présence de l'argile dans le ciment sur les phénomènes de retrait et de gonflement. Pour les deux essais trois prises de mesure ont été effectuées pour chaque éprouvette et à chaque échéance, la valeur retenue a été la moyenne des trois. Les résultats de ces essais ont été exprimés selon l'expression (III-9) prescrite dans la norme ci-dessus, au quelle :

$$\varepsilon_i(t) (\mu\text{m}/\text{m}) = 1000 \frac{dL_i}{L_{0i}} = 1000 \frac{(L_{0i} - L_{ti})}{L_{0i}} \quad (\text{III-9})$$

Avec :

- $\varepsilon_i(t)$: la déformation (retrait ou gonflement) de la variante (i) à l'instant (t).
- $dL_i(t)$: différence de longueur dans la variante (i) à l'instant (t) en μm .
- L_{0i} : longueur initiale de la variante « i » prise à l'instant de démoulage en mm, qui se diffère de 160 mm (déformation des moules). L_{ti} sa longueur à l'instant « t ».

7.8. Conductivité thermique (NF 993 – 15) :

La chaleur se propage par différents mécanismes dans le corps de matériau, la présence de l'argile calcinée et à différentes teneurs peut affecter cette propagation, d'où la nécessité de cet essai. La méthode du fil chaud (parallèle) est une méthode de mesure dynamique basée sur la détermination de l'élévation de la température en fonction du temps en un point donné et à une distance spécifiée d'une source thermique linéaire encastrée entre deux éprouvettes.



Fig. III-19. Dispositif de mesure de la conductivité thermique des mortiers par fil chaud.

La conductivité thermique présente le quotient de la densité du flux thermique par le gradient de température. Pour cela, sur des éprouvettes sèches et durcies (28 jours) des différentes variantes de mortier, un fil en platine est placé entre deux éprouvettes de la même variante (Fig. III-19), le chauffage local est fourni par le conducteur électrique linéaire (le fil chaud) transportant un courant électrique de puissance connue stable dans le temps et sur toute la longueur de l'éprouvette. Afin de s'assurer qu'il n'y ait pas de transfert de vapeur d'eau entre les éprouvettes et l'aire ambiant pendant la mesure, elles ont été pesées avant et après l'essai. Toutes les variations relatives de masse ont été inférieures à 0,1%.

La puissance de l'alimentation, le temps de propagation et le nombre de point ôtés étaient des paramètres communs pour toutes les variantes, et fixés aux valeurs de 0,7 W, 60 S et 10% respectivement.

7.9. Porosité accessible à l'eau (NF P18 – 459) :

L'évaluation de la porosité accessible à l'eau des éprouvettes des différentes variantes de mortier est très importante, dans la mesure où elle peut fournir une idée sur l'effet de la teneur en argile calcinée sur le remplissage des pores après hydratation (occupation des pores par les fines de l'ajout). La pouzzolanicité de l'ajout peut être également bénéfique dans le sens où elle participe à l'augmentation de la quantité des C-S-H, propices pour ce remplissage des pores, tout en minimisant la quantité des cristaux de Portlandite (défavorables à la porosité).

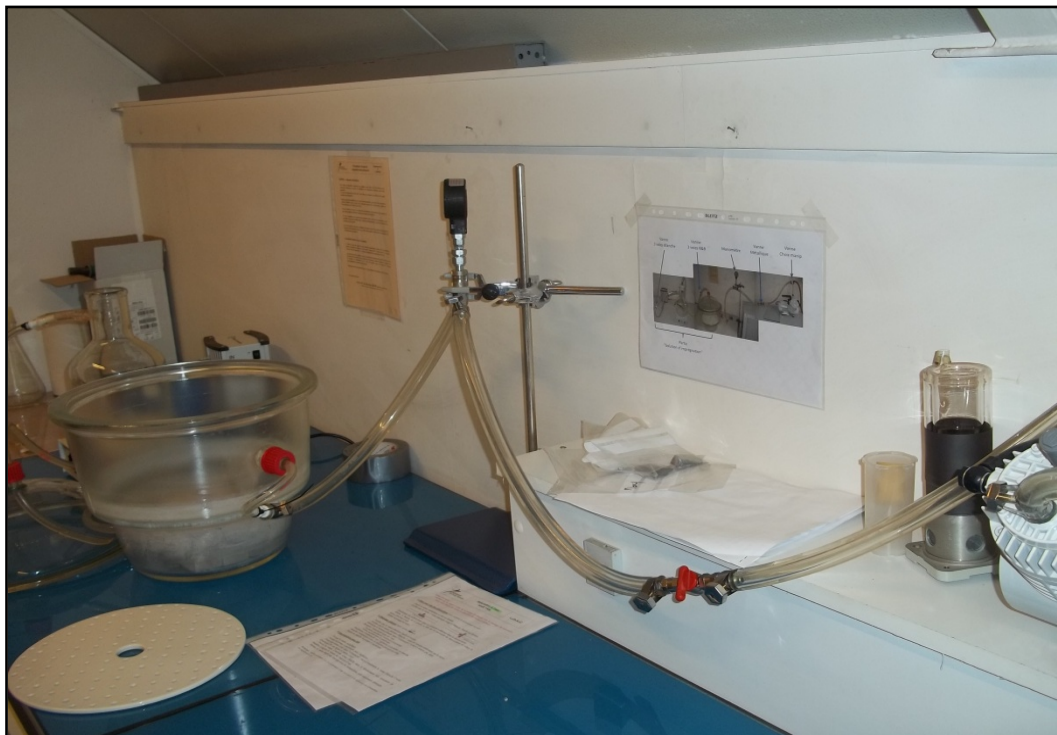


Fig. III-20. Essai de porosimétrie à l'eau.

L'essai, dite porosité sous vide, s'est effectué dans un dessiccateur (Fig. III-20) sur des éprouvettes de mortier durci à 28 jours. Le principe consiste à mettre sous vide les éprouvettes pendant 4h à l'aide d'une pompe, les immerger dans l'eau les 44 h qui suivent, puis les sécher à 105 °C jusqu'à stabilisation de masse. Les masses saturées, hydrostatiques et sèches ont été prises, et la porosité présentera le pourcentage des vides dans l'échantillon.

7.10. Coefficient d'Absorption d'eau à 44 h (NF P18 – 459) :

Selon la norme NF P18-459, la mesure du coefficient d'absorption d'eau à 44 h a été effectuée. La méthode est basée sur le fait que les éprouvettes soient préalablement mises sous vide pour que toute l'aire incluse dans les pores soit éliminée. Après saturation à l'eau pendant 44 h, les éprouvettes de mortier, confectionnées à partir des différentes variantes de ciment, et durcies jusqu'à 28 jours, ont été mises dans l'étuve à 105 °C pendant 48 h jusqu'à stabilisation massique.

Le but de cet essai a été d'étudier l'effet de la teneur en argile calcinée sur la compacité et la structure inter granulaire des éprouvettes de mortier traduite par leur capacité à absorber de l'eau. L'absorption qui présente le rapport entre la masse de l'eau absorbée et la masse totale de l'échantillon, a été calculée.

7.11. Effet de 300 cycles gel/dégel :

Afin de déduire la résistance des matériaux cimentaires à l'action du froid produite par les cycles de gel – dégel, il existe 2 essais normalisés. Le premier concerne les conditions sévères et fait l'objet de la norme NF P18-424, les éprouvettes dans cet essai doivent être immergées dans l'eau tout au long de l'essai. Quant au second, relatif à la norme NF P18-425, le gel se fait dans l'air et le dégel dans l'eau, il est connu par l'essai du gel modéré [MOH 11b].

Sur des éprouvettes de mortiers confectionnées à partir des différentes variantes de ciment selon la norme NF 196 – 1 et durcies dans l'eau pendant 28 jours, l'essai de gel-dégel a été effectué. Nous avons choisi de suivre l'action du gel et celle du dégel dans l'air, pour cela, les éprouvettes ont été mises dans une chambre climatique (Fig. III-21) couplée d'un programmeur pour suivre l'évolution de la température pendant les cycles. Les éprouvettes, dès leur sortie du bac d'eau, ont été emballées dans des films plastiques afin d'éviter tout changement hydrique avec l'extérieur puis introduites dans l'enceinte climatique. Le programme de température, déduit des normes suscitées, consiste en une température maximale de 9 ± 3 °C (9 °C dans ce cas), et une température basse de -18 ± 2 °C (18 °C ici). La

rampe de refroidissement a été 6 ± 1 °C, et le temps de maintien en gel a été 2h 30, alors que le dégel se fait en passant de -18 °C à 9 °C pendant 3h (avec une vitesse de 9 °C/h) et un temps de séjour de 2h (Fig. III.22). Chaque jour, deux cycles ont été effectués, le nombre de cycle étant fixé par les normes citées ci-dessus à 300 (150 jours). L'objectif de cet essai est de voir l'influence de la teneur en argile calcinée sur le comportement des mortiers vis-à-vis l'action du froid. Les changements de masse (bien qu'elles soient négligeables), de résistance mécanique à la compression, de porosité accessible à l'eau, d'absorption d'eau et de conductivité thermique, suite à cet essai, ont été mesurés. Un facteur d'endommagement reliant chacune des ces performances, avant et après les cycles de gel/dégel, a été développé.



Fig. III-21. Chambre climatique pour l'essai de gel / dégel.

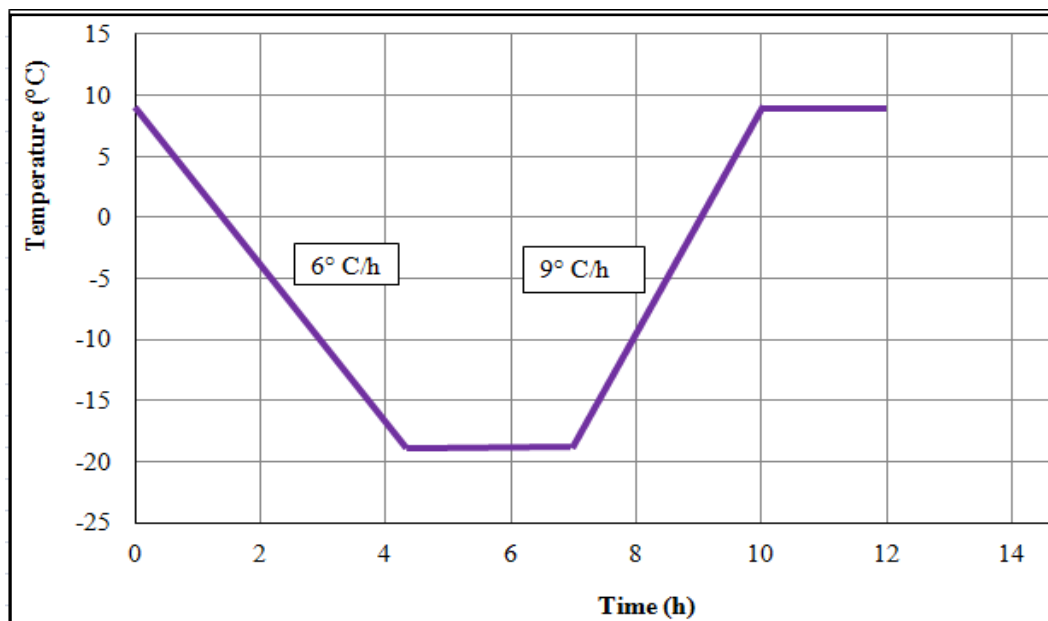


Fig. III-22. Cycle retenu pour l'essai de gel / dégel.

TROISIEME PARTIE : Performances d'un béton pouzzolanique à base de l'argile calcinée**INTRODUCTION :**

Cette partie sera consacrée à l'utilisation de notre ciment, contenant 10% d'argile calcinée à 700 °C/5h, dans la confection d'un béton S4, sa caractérisation et l'étude de son comportement et son endurance sous des chargements thermiques extrêmes. En comparaison avec un béton témoin obtenu à partir d'un ciment CEM I sans ajout, l'objectif est de tirer les avantages que peut apporter l'argile calcinée dans un squelette contenant en plus du sable, des graviers. A travers une campagne expérimentale appropriée, on vise dans cette partie d'une part de caractériser ces bétons en conditions normales et extrêmes de température, et d'autre part de comparer les performances du béton renfermant l'argile calcinée en tant qu'ajout pouzzolanique avec celles d'un béton témoin sans ajout.

8.1. Confection des éprouvettes (NF 12390-2) :

Après préparation des matériaux, l'opération de gâchage a été entamée. Pour ce faire, un malaxeur de béton de capacité de 100 litres a été utilisé. L'introduction des matériaux, leur malaxage et la confection des éprouvettes ont suivi les étapes suivantes :



Fig. III-23. Coulage, démoulage et conservation dans l'eau des éprouvettes de béton.

- ✓ Pré mouillage du malaxeur pour éviter une absorption d'eau par ses parois.
- ✓ Introduction des granulats (sable, gravier et ciment)
- ✓ Mélange des constituants solides pendant 3 minutes.
- ✓ Ajout de 2/3 de la quantité totale d'eau (y compris l'adjuvant) (1 minute).
- ✓ Ajout du reste d'eau (contenant l'adjuvant) et malaxage pendant une dernière minute.
- ✓ Mesure de l'affaissement au cône d'Abrams, puis vidange du malaxeur et préparation des moules.

A la fin de cette opération, le béton frais est introduit, en deux couches, dans des moules cylindriques de dimensions 11*22 cm, une vibration à l'aide d'un vibreur électrique s'est faite après chaque couche. Les éprouvettes étaient couvertes, démoulées après 24 heures, puis laissées dans l'eau sous la température ambiante du laboratoire jusqu'au jour de l'essai.

8.2. Essais à l'état frais des bétons :

A l'état frais, en plus de la mesure de l'ouvrabilité du béton à travers son affaissement au cône d'Abrams à l'instant T_0 , un suivi de l'ouvrabilité en fonction du temps a été effectué.

8.3. Résistance mécanique à la compression (NF 12390-3) :

Les éprouvettes conservées dans l'eau ont subi un surfacage sur leurs deux surfaces par le souffre juste avant l'essai de compression, réalisé à 7, 28 et 90 jours. Les mesures de résistance à la compression ont été réalisées selon la norme NF EN 12390-3 sur une presse de marque Chenk et d'une capacité de 300 KN, avec une vitesse de 0,5 MPa/s (Fig. III-24). Chaque essai a été répété 3 fois, dont la valeur retenue présente la moyenne des trois.



Fig. III-24. Essai de compression sur béton.

8.4. Propriétés physiques :

8.4.1. Porosimétrie à l'eau :

L'essai de porosité accessible à l'eau a été effectué, selon la norme NF P18- 459, afin d'avoir une idée sur la structure poreuse des deux types de béton étudiés. Pour ce faire, des échantillons de 5 cm d'épaisseur ont été prélevés par sciage des éprouvettes de béton durcies à 28 jours. Chaque essai a été répété 3 fois, les valeurs retenues présentent les moyennes des 3.

8.4.2. Coefficient d'absorption d'eau à 44h :

Le coefficient d'absorption d'eau à 44h a été calculé pour les deux variantes de béton suivant la norme NF P18-459. L'objectif était d'évaluer l'effet que peut causer l'incorporation de l'argile calcinée en tant qu'ajout au ciment dans les bétons, en matière d'absorption d'eau.

8.5. Propriétés thermiques :

L'étude des propriétés thermiques a une grande importance notamment pour les ouvrages nécessitant l'utilisation des matériaux de basse ou haute conductivité thermique, tel que le béton. Comme l'utilisation de l'argile calcinée comme ajout au ciment dans la confection des mortiers a montré une influence de l'ajout sur cette grandeur, il était judicieux de caractériser la conductivité et la diffusivité thermique des bétons obtenus avec et sans présence de l'argile calcinée. Les mesures des propriétés thermiques ont été réalisées sur des échantillons de 5 cm d'épaisseur prélevés par sciage des éprouvettes des deux bétons durcies à 28 jours, chaque essai a été répété 6 fois dont les valeurs retenues présentent les moyennes des 6.

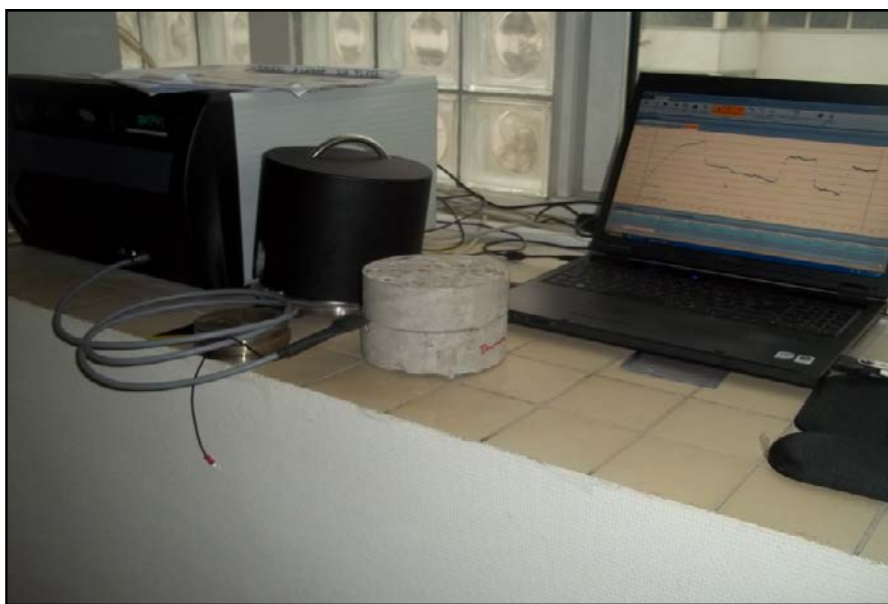


Fig. III-25. Appareillage utilisé pour les mesures des propriétés thermiques des bétons.

La méthode utilisée est la méthode du disque chaud réalisée sur un Hot Disk TPS 1500 (Fig. III-25), son principe consiste à mettre entre deux cylindres, de surfaces planes, du même échantillon, une sonde de forme circulaire (de rayon 9,908 mm) et imposer un flux de chaleur uniforme. On enregistre l'évolution de la résistance de la sonde correspondante à l'augmentation de la température en fonction du temps. L'analyseur de propriétés thermo physiques utilisé, permet de mesurer à la fois, la conductivité et la diffusivité thermique de l'échantillon.

8.6. Effet des hautes températures :

Les éprouvettes de béton, des deux variantes, durcies à 28 jours sont soumises à l'étude sous l'effet d'un champ thermique. Elles ont subi des cycles de chauffage –refroidissement composés d'une phase de montée en température, d'un palier de stabilisation sous la température cible et d'une phase de descente libre de la température du palier isotherm jusqu'à la température ambiante.

8.6.1. Cycles thermiques :

Pour cet essai, nous avons utilisé un four électrique programmable de dimensions de 1,3x1,01x1,04m, qui permet le chauffage d'une grande quantité d'éprouvettes jusqu'à 700°C. Le four est piloté par un régulateur-programmateur EUROTHERM, relié à un thermocouple placé dans le four, permettant d'installer des programmes prédéfinis. Il dispose également d'un ventilateur intégré permettant de réguler et d'homogénéiser la température par la circulation d'air entre les résistances chauffantes (Fig. III-26). La vitesse de montée en température a été constante pour tous les cycles et prise égale à 1 °C /min. Cette vitesse est issue des recommandations du comité technique TC-129 de la RILEM qui limitent la vitesse de montée en température des cycles thermiques suivant la taille des éprouvettes testées afin de réduire les gradients thermiques. Ils préconisent que la vitesse de 0,1 °C/min correspond à une sollicitation thermique d'un ouvrage durant la période de service et celle de 1 °C/min correspond à une sollicitation durant la période accidentelle [MAL 07].

La rampe de montée en température est suivie d'un palier de stabilisation en température d'une durée de 2 heures, cette durée a été choisie pour assurer un équilibre thermique suffisant dans les éprouvettes et pour permettre également une comparaison de nos résultats à ceux de la littérature. Les consignes du four (températures cibles) sont choisies parmi les températures 150, 300, 450 et 600 °C. Elles correspondent à la fin de l'élimination de l'eau libre (150 °C), à la fin de la déshydratation des C-S-H (300 °C) et à la décomposition de la

Portlandite (450 et 600 °C). La figure III-27 présente un des cycles thermiques choisis. Le refroidissement s'est effectué d'une manière un peu plus rapide, du fait que la descente de la température entre la consigne du four et la température ambiante (20 °C) s'est fait librement.



Fig. III-26. Dispositif utilisé pour les cycles de chauffage.

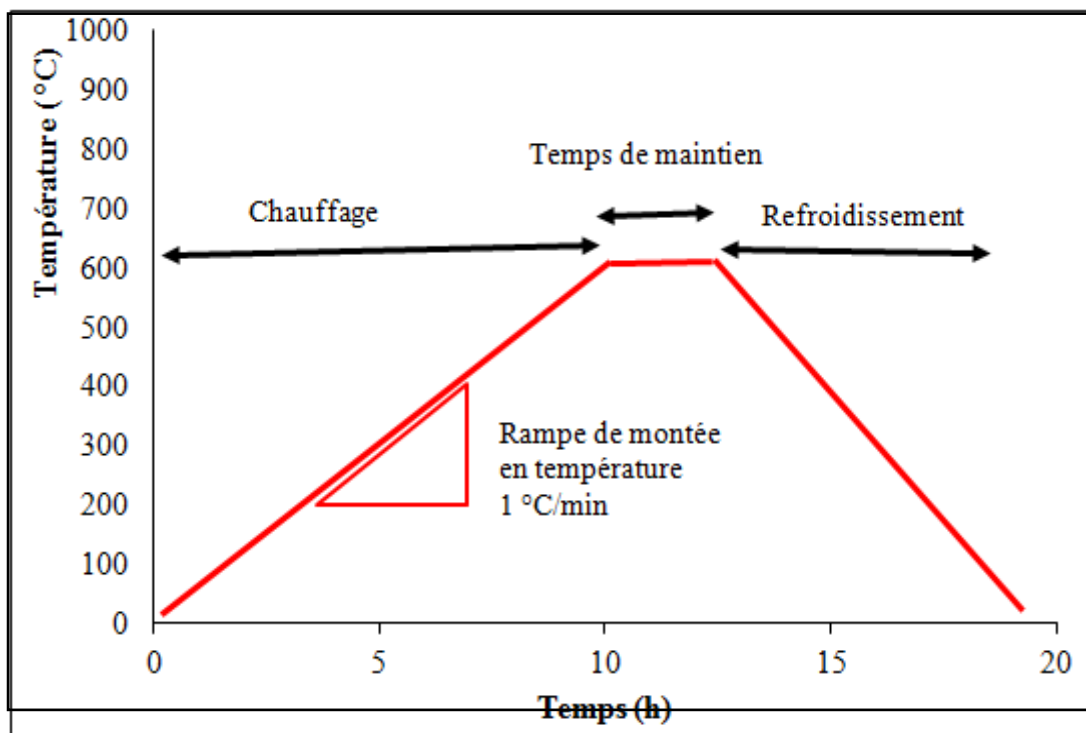


Fig. III-27. Exemple d'un cycle de chauffage-refroidissement.

8.6.2. Thermocouples et gradient thermique :

Afin de piloter les essais de chauffage, le four a été couplé d'une station d'acquisition automatique qui permet d'enregistrer à chaque minute sa température à travers un thermocouple. Par ailleurs, un thermocouple a été implanté au cœur d'une des 3 éprouvettes de chaque béton, pour comparer la température de consigne à celle que subit le matériau pendant tous les cycles de chauffage (Figure. III-28).



Fig. III-28. Eprouvettes de béton 11*22 cm munies de thermocouples.

8.6.3. Evaluation de l'effet des cycles thermiques :

Après exposition aux cycles chauffage – refroidissement, les éprouvettes ont été sorties du four et préparées pour subir les tests permettant d'évaluer leur endommagement en matière de perte de masse et propriétés mécaniques résiduelles. Ces essais permettent d'observer l'évolution des propriétés physicomécaniques des 2 bétons avec l'élévation de la température.

L'évaluation de la perte de masse de béton permet de suivre l'évolution du poids après les cycles de chauffage. Pour cela, les éprouvettes de béton ont été pesées dès leur sortie des bacs d'eau après une période de cure de 28 jours. A la fin de chaque cycle de chauffage, chaque éprouvette a été pesée de nouveau pour quantifier l'eau perdue au cours du chauffage. Cette mesure a été prise immédiatement après leurs sorties du four, de manière à éviter toute réhydratation lors de la conservation à l'air libre. La perte de masse retenue présente la différence entre les masses prises avant et après chauffage, les résultats obtenus ont permis de connaître la quantité d'eau réellement perdue par les deux bétons lors de leurs différents cycles de chauffage.

L'endommagement survenu par l'effet de température, est également identifié en matière de perte en résistance mécanique à la compression. Le facteur d'endommagement présente le rapport entre la résistance initiale prise à 28 jours et celle obtenue après chaque cycle de chauffage.

Notons que pour chaque cycle de chauffage, 3 éprouvettes de chaque variante de béton ont été testées. Les valeurs retenues pour les pertes de masse et de résistance présentent les moyennes des 3 résultats.

CHAPITRE IV :

Analyse des résultats

PREMIERE PARTIE : Optimisation du traitement thermique TTh de l'argile

I.1. CARACTERISATION DE L'ARGILE :

Le tableau IV-1 montre que l'argile contient essentiellement de la calcite, dolomite, muscovite, illite, gypse et chlorite. Ces résultats, obtenus ultérieurement par DRX [BIB 08], définissent la présente argile comme étant un mélange de carbonates et phyllosilicates. Les traitements thermiques peuvent aboutir au désordre de sa structure cristalline, à travers sa déshydroxylation mais des émissions de CO₂ sont à prévoir du fait de sa teneur en carbonates.

Tableau IV-1. Analyse microstructurale de l'argile brute [BIB 08].

Analyse minéralogique (en % massique)									
Calcite	Dolomite	Illite/Muscovite		Chlorite	Quartz		Gypse		
30.5	16.5	20		09	7		02		
Analyse chimique (en % massique)									
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Cl	K ₂ O	Na ₂ O	PAF
34.68	9.16	3.44	22.52	4.66	0.94	0.63	1.10	0.14	22.98

I.1.A) La Muscovite : (2/1, d=10 Å°)

De structure chimique $KAl_2 [Si_3AlO_{10}(OH)_2]$. Elle est constituée d'un assemblage régulier de feuillets à structure tétraédrique et octaédrique. Elle a une structure TOT dans laquelle la couche octaédrique présente une lacune tous les trois sites, les deux autres sites étant occupés chacun par un cation Al³⁺ (Fig. IV-1a). Comme il peut y avoir des substitutions (des ions Si⁴⁺ par des ions Al³⁺), des cations (K⁺) sont adsorbés afin de compenser le déséquilibre des charges. La teneur en eau de la muscovite peut atteindre les 5% [NAN 04], ce qui présente la perte de masse lors de sa déshydroxylation selon la réaction (II.7).

I.1.B) l'illite : (2/1, d=10 Å°)

De structure chimique $(K,H_3O)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}[(OH)_2,(H_2O)]$. Il s'agit d'une association d'une couche O (alumineuse) et deux couches T (siliceuses) (Fig. IV-1b). La structure de l'illite est proche de la Muscovite, mais avec plus d'eau et moins de K⁺.

I.1.C) La Chlorite : (2/1/1, d= 14 Å°)

De structure chimique $(Fe,Mg,Al)_6(Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$, la chlorite (2 : 1 : 1 ou TOT : O) est constituée de 2 feuillets T encadrant une couche O, l'espace inter foliaire est garni par une couche O (de Brucite composée de Mg et OH) (Fig. IV-1c). La chlorite contient plus d'eau du fait que sa déshydroxylation à 600 °C (réaction II.9) peut révéler une perte de masse de 14%.

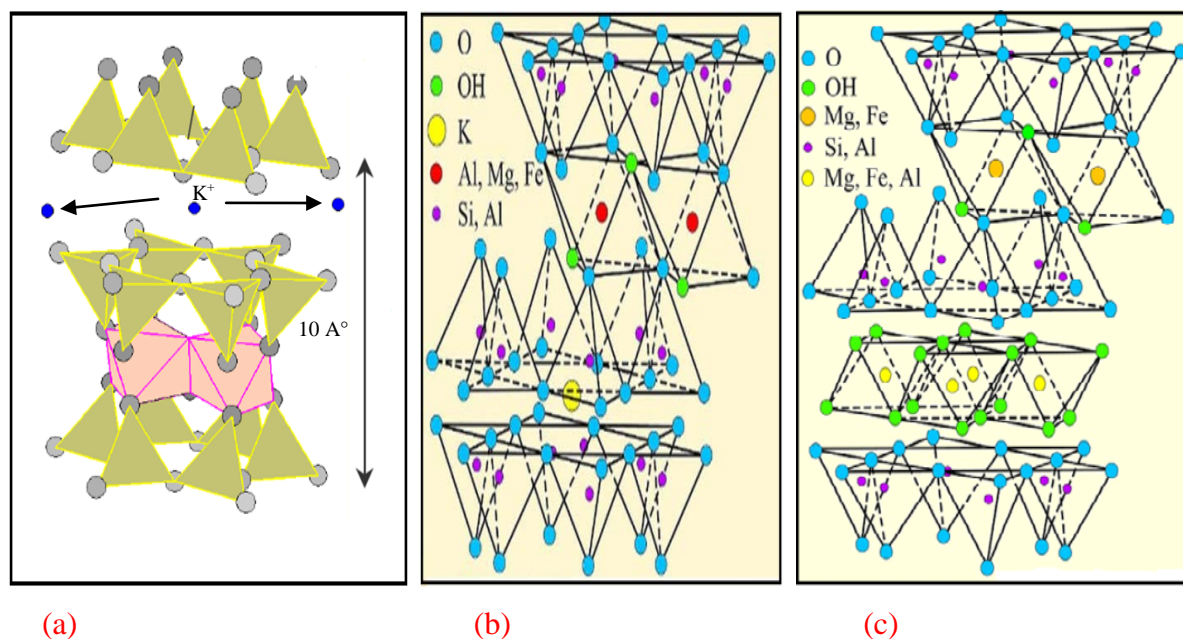


Fig. IV-1. Structures des minéraux de l'argile : (a) Muscovite, (b) Illite, (c) Chlorite.

La composition chimique obtenue par spectrométrie de fluorescence X, au laboratoire de la cimenterie d'Ain Kebira, a révélé que la teneur de l'argile en oxydes de silice (SiO_2) et d'alumine (Al_2O_3), éléments nécessaires pour l'obtention d'un ajout actif, est de l'ordre de 44%. Par ailleurs, la teneur de l'argile en verre, qui présente la différence entre le pourcentage des aluminosilicates et celui de la chaux, n'est que 22%, ce qui est inférieur au seuil minimal (34%) pour qu'un ajout soit de bonne réactivité pouzzolanique [MOK 09].

A partir de ces compositions, minéralogique et chimique, l'argile possède un certain potentiel de réactivité vu qu'elle renferme des phyllosilicates (fournisseurs des oxydes SiO_2 et Al_2O_3) mais avec des teneurs modérées, comparée à d'autres ajouts connus par leur bonne réactivité tels que la fumée de silice, les cendres volantes ou le Métakaolin. A cela s'ajoute la présence des carbonates (calcite et dolomite) que leur décarbonation sous l'effet de température réduit l'aspect écologique du ciment pouzzolanique obtenu. De ce fait, le traitement thermique envisagé pour cette argile doit assurer à la fois, une déshydroxylation maximale pour garantir la transition de sa structure cristalline en une phase plus ou moins amorphe, et une décarbonation minimale pour réduire les émissions de CO_2 .

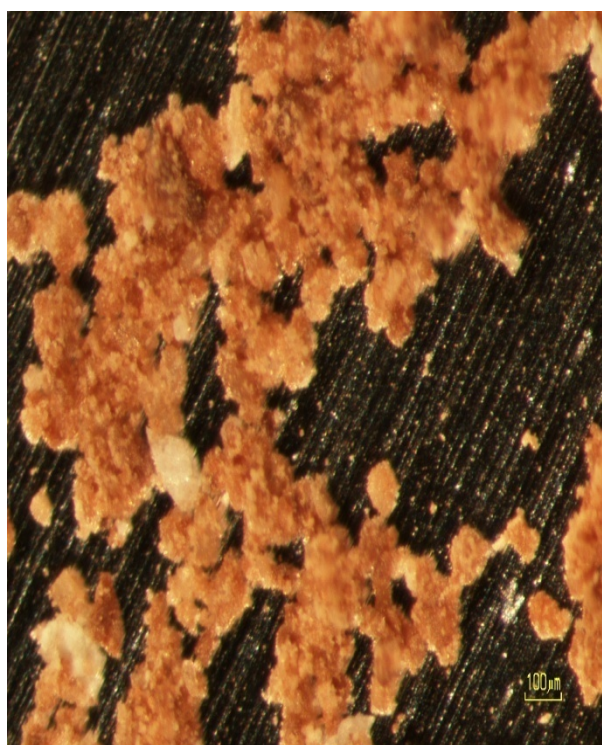
A partir des résultats du **tableau IV-2**, on constate que la finesse de l'argile broyée est proche de celle obtenue pour les ciments ordinaires (de 3000 à 4000 cm^2/g). En fait, ceci est voulu pour minimiser, durant cette étude, la dominance de la pouzzolanité physique (l'effet de filler) que peut engendrer une finesse plus importante, d'une part. D'autre part, on veut à travers cette étude, bien qu'elle soit établie en un circuit ouvert, faire une simulation à ce qui

se passe en cimenteries (circuit ferme), où le clinker et l'ajout sont co-broyés, ce qui résulte des finesses très proches.

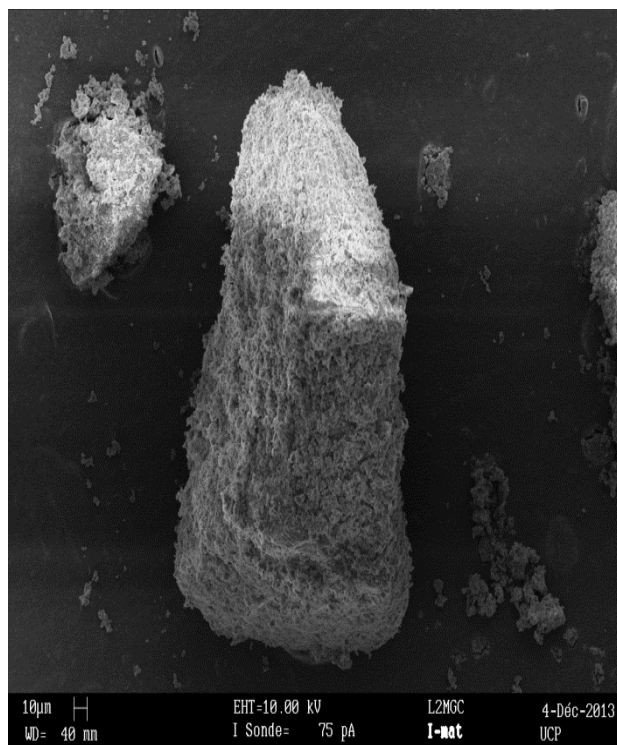
Tableau IV-2. Analyses physiques de l'argile brute.

Essais	Masse volumique (g/cm ³)	SSB (cm ² /g)	Bleu de méthylène VBS (g/cm ³)	Wp (%)	Wl (%)	Ip (%)
Résultat	2,68	3630	1,68	16,72	24,68	7,96

La masse volumique de l'argile brute a été **2,68 g/cm³**, cette valeur est proche de ce que la littérature donne pour les phyllosilicates (2,5 à 2,7 g/cm³) [NAN 04]. Le matériau appartient à la classe A₁ relative aux sols fins selon la norme NF P11 – 300, vu que sa VBS et son I_p sont inférieurs à 2,5 et 12 respectivement. Il appartient, selon le diagramme de Holtz et Kovacs, au domaine illitique [CHA 06] et [MER 13], ce qui est compatible avec les résultats de l'analyse minéralogique, fournie par le **tableau IV-1**. Au vue de ses limites d'Atterberg, l'argile peut être considérée comme un matériau peu plastique selon le diagramme de Casagrande [MER 13], avec un faible potentiel de gonflement, lié à sa teneur en carbonates et quartz, minéraux défavorables vis-à-vis aux retrait et gonflement [THA 14].



(a) Par microscope stéréoscopique



(b) Par MEB

Fig. IV-2. L'argile à l'état brut.

La **figure IV-2a**, obtenue par la technique stéréoscopique, montre bien que l'argile est très fine, et construite des grains ne dépassant pas les 100 μm chacun. L'image de l'argile, prise par un microscope électronique à balayage MEB et apportée sur la **figure IV-2b**, montre que ce grain d'argile est constitué d'une superposition de couches (feuille) dont l'allure est identique à celle des phyllosilicates. Ces grains des phyllosilicates sont attribués aux minéraux de muscovite, d'illite et de chlorite qui ont été détectés lors de la DRX.

Les analyses thermiques DSC/ATG ont été utilisées dans le but d'identifier l'effet de la température sur la microstructure de l'argile. Il est connu que la perte de masse, causée par ces analyses thermiques, correspond au départ de l'eau, physiquement ou chimiquement liée, et à la décomposition élémentaire d'autres composants. Dans un thermogramme, les pics endothermiques, accompagnés d'une absorption de chaleur et d'une perte de masse, correspondent à une décomposition ou un changement de phase, alors que ceux exothermiques, où la chaleur est dégagée, ils désignent souvent une réaction de recristallisation. L'analyse thermique de l'argile à l'état naturel révèle une perte de masse d'environ 23 % à 1000 °C (spectre ATG), et trois changements de phases caractérisés par des pics endothermiques (spectre DSC) (**Fig. IV-3**).

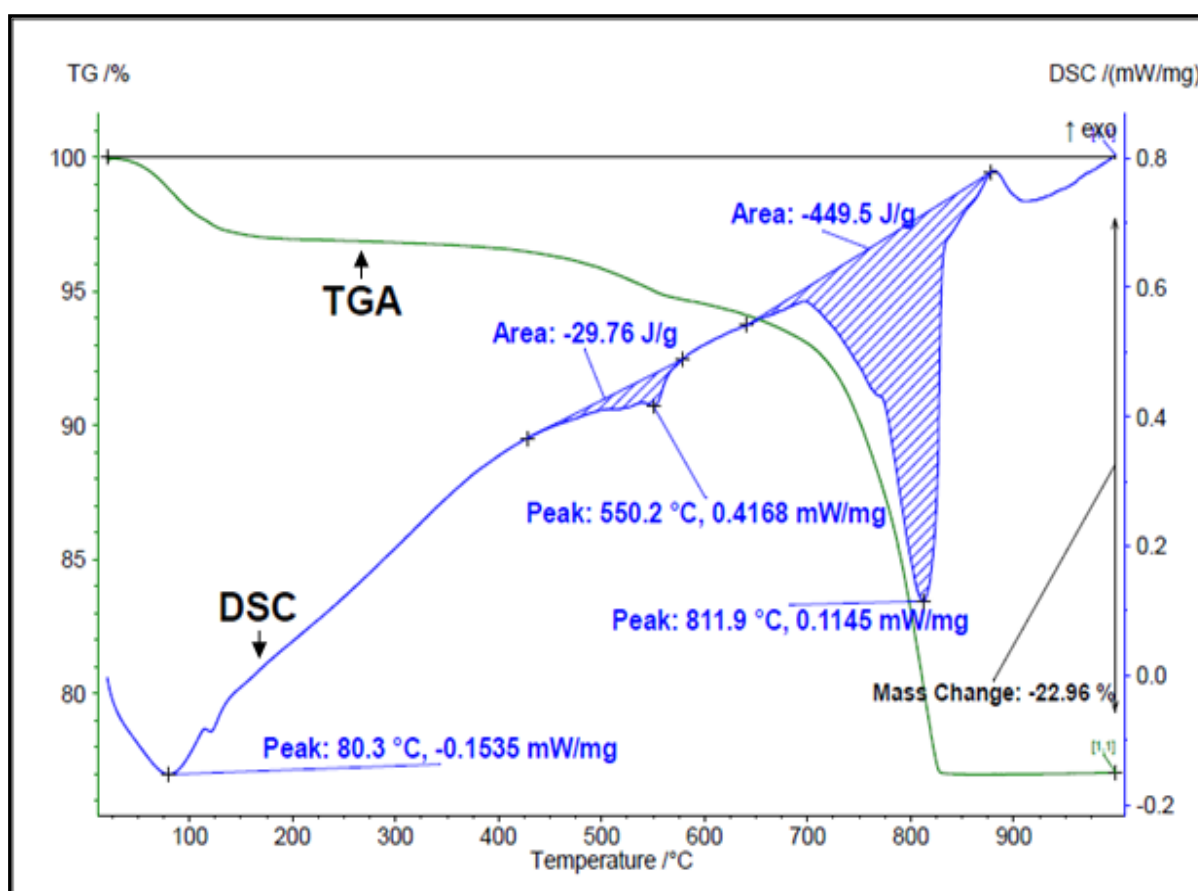


Fig. IV-3. Analyses thermiques (ATG/DSC) de l'argile.

Le premier pic se situe à environ 80 °C et est affecté à la déshydratation de l'eau libre contenue dans l'argile [CHA 06, TIR 12]. Le deuxième, situé à 550 °C est attribué à la déshydroxylation qui correspond à l'effondrement des liaisons O-H ($4\text{OH} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{O}^{2-}$), présentes dans les minéraux Muscovite, Illite et Chlorite [CHAN 00, SEI 13, HAB 09]. Le troisième pic, situé à 812 °C, est lié au phénomène de décarbonatation [FRI 12] qui correspond au dégagement du CO_2 lors de la décomposition de la calcite et de la dolomite.

Ce thermogramme montre que les températures idéales pour les traitements thermiques de l'argile se situent entre 600 et 800 °C. La première température présente la fin de la déshydroxylation, les travaux de [OUY 11] et [TIR 12] ont rapporté que ce phénomène ne s'achève qu'au delà de ce pic. Tandis que la deuxième présente le sommet de l'opération de décomposition des carbonates (calcite et dolomite) en dégageant du CO_2 . De ce fait, l'argile n'est complètement déshydroxylée qu'après 600 °C, et la décarbonatation ne sera importante qu'au-delà de 800 °C. L'absence des pics exothermiques signifie que l'argile ne contient pas de matière organique [INE 13]. Il est à noter que la dérivée du signal TG, notée DTG, indique que le point situé à 880 °C sur la courbe DSC, ne correspond pas au sommet d'un pic exothermique, puisque la DTG ne présente pas de variation dans cette zone [WER 03].

Au vue de ces résultats, les températures choisies dans le cadre de ce travail pour traiter thermiquement cette argile sont 600, 700 et 800 °C. Comme le temps de maintien peut avoir une influence sur les résultats de ces traitements thermiques (TTh) [BIC 09, MOO 11, MOH 11, OUY 11], trois durées ont été adoptées : 2, 3 et 5 heures. Par ailleurs deux TTh supplémentaires ont été appliqués à l'argile : le premier témoin à 500 °C, température inférieure au phénomène de déshydroxylation, pendant 5h (durée de maintien maximale) et le deuxième extrême à 1000 °C, température à laquelle l'argile est complètement décarbonatée, pendant 2h (durée de maintien minimale).



Fig. IV-4. L'argile avant et après calcination à 800 °C/5h.

I.2. TRAITEMENT THERMIQUE DE L'ARGILE :

Le tableau IV-3 résume les différents TTh appliqués à l'argile. Ils consistent à mettre l'argile dans un four électrique sous les températures et durant les temps de maintien choisis.

Tableau IV-3. Traitements thermiques choisis pour l'argile.

Températures (T)	Temps de maintien (t _{maintien}) en heures		
	2	3	5
500 °C			✓
600 °C	✓	✓	✓
700 °C	✓	✓	✓
800 °C	✓	✓	✓
1000 °C	✓		

I.2.1. Effet de la température sur la masse volumique :

Dans sa composition, l'argile contient de l'eau. L'analyse thermogravimétrique a enregistré, sous l'effet de température, des pertes de masse liées à l'évaporation d'eau et à l'émission de CO₂. Les argiles calcinées par les différents TTh ont subi des tests de masse volumique dont les résultats sont présentés sur la figure IV-5. Les histogrammes montrent que la masse volumique a été en diminution avec l'augmentation de la température de traitement et le temps de maintien, elle a diminué de 2,68 g/cm³ pour l'argile brute jusqu'à 2,34 g/cm³ pour celle calcinée à 1000 °C-2h. Cela signifie que sous l'effet de température, la perte de masse n'a pas été accompagnée d'une grande chute de volume des grains argileux. L'eau évaporée n'a pas conduit à une grande variation dimensionnelle de l'argile, à 1000 °C Δ_m a été 23% (selon la figure. IV-3), alors que le raccourcissement n'a été que 13%.

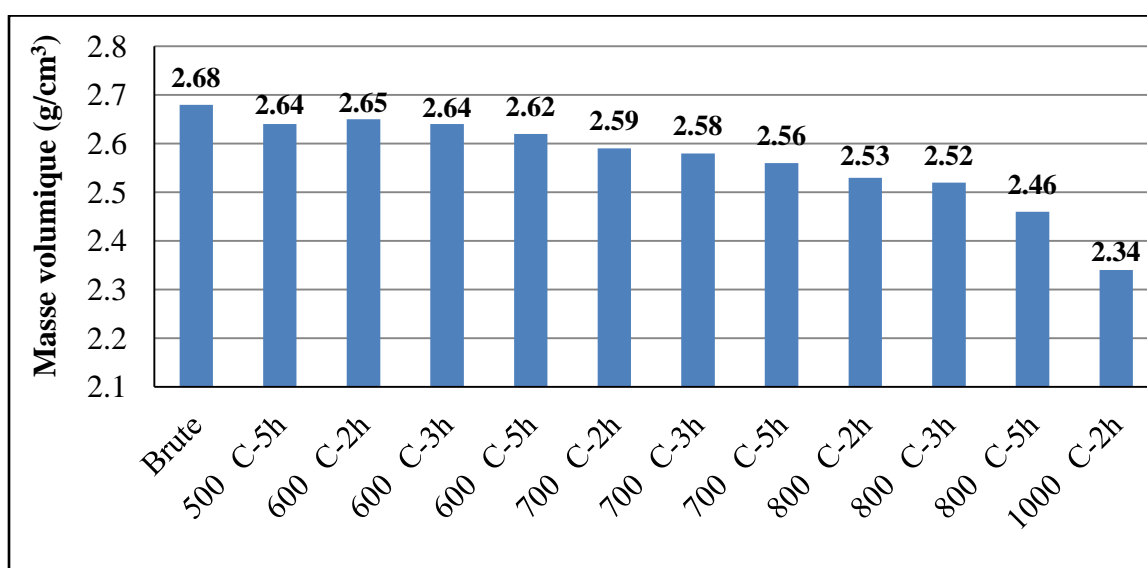


Fig. IV-5. Evolution de la masse volumique en fonction des TTh.

I.2.2. Analyses thermiques DSC et TG :

I.2.2.1. DSC :

Après leurs calcinations, les argiles traitées ont subi des tests et des analyses afin d'évaluer l'effet de chaque TTh. La température affecte la microstructure de l'argile, par l'arrachement d'eau chimiquement liée (Déshydroxylation : pic à 550 °C) et la décomposition des carbonates (Décarbonatation : pic à 812 °C) selon la figure IV-3. L'effet de chaque TTh est mesuré par son impact sur les aires de ces pics. Pour cela un premier indice, dite indice de déshydroxylation **D_s** a été introduit. Il présente, pour chaque TTh, l'évolution de l'aire du pic à 550 °C par rapport à celle de l'argile brute. Un deuxième indice **D_c**, lié à la décarbonatation, a été calculé sur la base de l'aire du pic à 812 °C. Les deux indices sont donnés par les formules suivantes :

$$D_s (\%) = 100 [(A_s^n - A_s^i)/A_s^n] \quad (IV-1)$$

$$D_c (\%) = 100 [(A_c^n - A_c^i)/A_c^n] \quad (IV-2)$$

Où A_s est la surface du pic de déshydroxylation et A_c est celle du pic de décarbonatation, obtenues par DSC. L'indice « n » est relatif à l'argile à l'état naturel et « i » à l'argile traitée thermiquement.

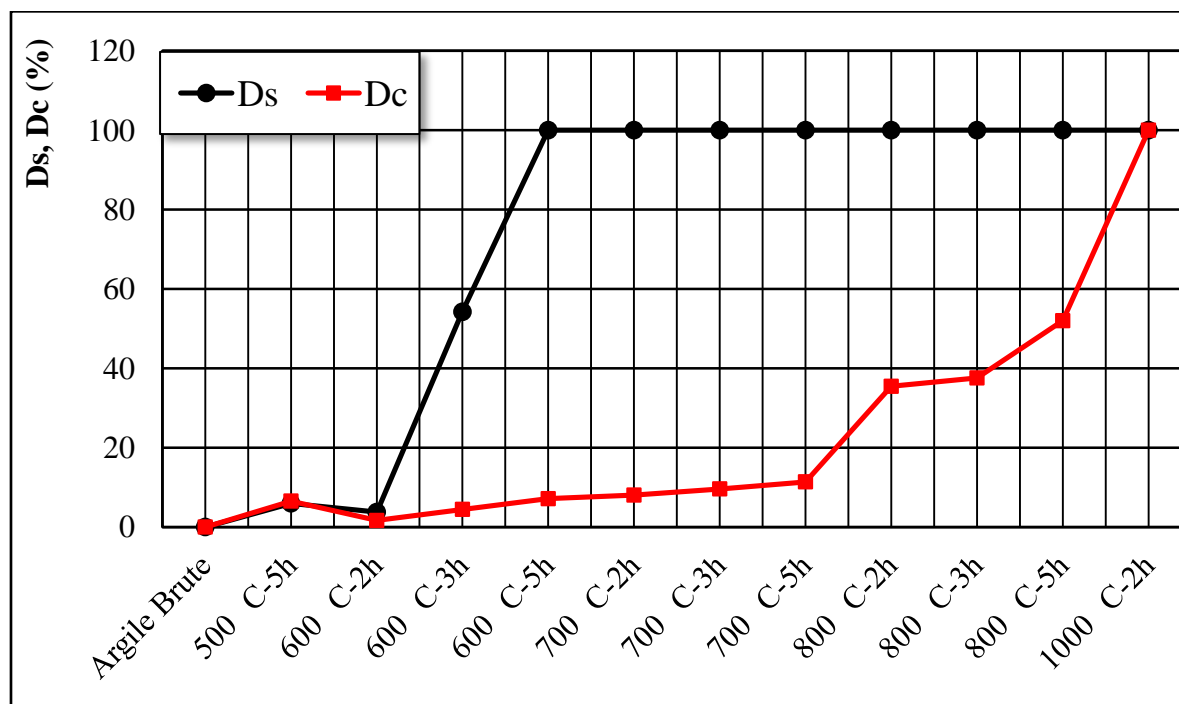


Fig. IV-6. Evolution des indices de déshydroxylation (D_s) et de décarbonatation (D_c) mesurés par DSC.

La figure IV-6 illustre l'influence des différents TTh sur les aires des pics relatifs à la déshydroxylation (550 °C) et à la décarbonatation (812 °C). Cette influence, mesurée par les indices D_s et D_c , est traduite par une augmentation dans ces modifications microstructurales (déshydroxylation et décarbonatation) avec l'augmentation de la température et du temps de maintien des TTh.

La déshydroxylation, évaluée par l'indice D_s passe de 3,76% pour le TTh 600 °C-2h à 100% pour le TTh de 600 °C-5h, ce qui montre l'effet de temps de maintien. Au-delà de ce traitement, l'indice D_s demeure inchangé (100%) et l'excès en température des TTh ne semble qu'une perte d'énergie. Quant à l'indice de décarbonatation D_c , il a présenté une légère augmentation avec l'augmentation des TTh, où il n'a atteint que 11,39% par le TTh de 700 °C-5h. En fait, pour ce traitement et ceux qu'ils le précèdent, il est tout à fait normal de ne pas avoir une grande évolution pour l'indice de décarbonatation, car ce phénomène peut ne commencer réellement qu'à des températures qui dépassent les 700 °C [DOU 05]. L'argile a perdu 37,57% de ses carbonates, que contiennent la calcite et la dolomite, suite à sa calcination à 800 °C-3h et 51,99% sous 800 °C-5h pour arriver à 100% lorsque la température de calcination a atteint les 1000 °C.

Cette technique nous a permis de conclure que les deux paramètres, température de calcination et temps de maintien ont joué un rôle dans les modifications microstructurales de l'argile en matière de déshydroxylation et de décarbonatation. L'argile n'est totalement déshydroxylée qu'à partir de 5 heures de traitement sous 600 °C et elle n'est complètement décarbonatée qu'à 1000 °C de calcination.

I.2.2.2. ATG :

Toute modification (endothermique) dans la microstructure des matériaux génère une perte de masse [KAB 98]. Que ce soit par déshydroxylation ou suite à la décarbonatation, la figure IV-3 montre que l'argile, sous l'effet de température, a perdu une partie de sa masse.

Le calcul des indices de déshydroxylation D_s et de décarbonatation D_c s'est fait également par analyse thermique gravimétrique ATG à l'aide des équations (IV-1 et IV-2), où les variantes A_s et A_c présentent les pertes de masses correspondantes. La perte liée à la déshydroxylation a été évaluée entre 475 °C et 585 °C, pour toutes les variantes, valeurs de température correspondantes au début et fin de pic de déshydroxylation. La deuxième perte a été évaluée dans la plage de température entre 705 °C et 1000 °C (début et fin du pic de décarbonatation selon la figure IV-3).

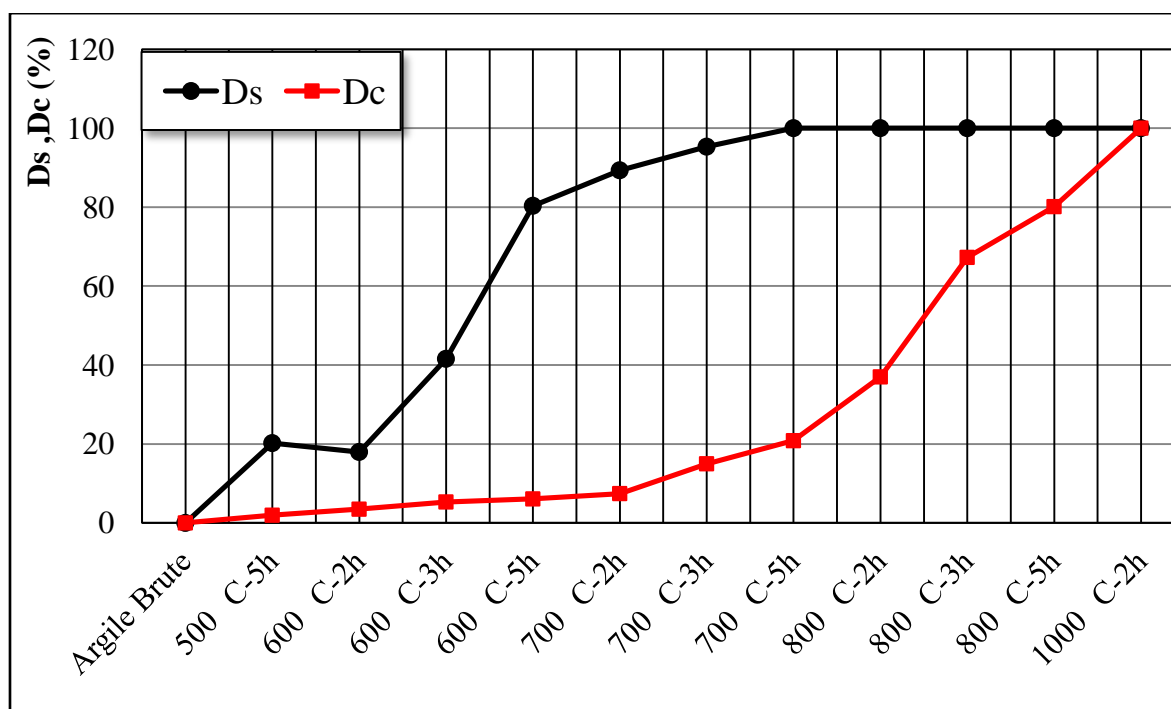


Fig. IV-7. Evolution des indices de déshydroxylation (D_s) et de décarbonation (D_c) mesurés par ATG.

La figure IV-7 montre que les pertes de masse liées au départ des hydroxyles et décomposition des carbonates sont en augmentation avec l'augmentation de la température et le temps de maintien. Les TTh 500 °C-5h et 600 °C-2h n'ont libéré que 20% de l'eau de constitution des minéraux de l'argile, cependant, et à partir du TTh de 700 °C-5h la technique thermogravimétrique n'a enregistré aucune perte de masse dans cette zone, ça signifie que toute l'eau de constitution de l'argile a été évaporée. Quant à la décarbonation, elle a atteint 20% pour le TTh de 700 °C-5h, au-delà duquel, la décarbonation est devenue importante, du fait que c'est entre 700 °C et 1000 °C que ce phénomène se manifeste. A 800 °C-5h, l'indice D_c est à 80%, alors qu'à 1000 °C sa valeur de 100%, signifie que la décarbonation de l'argile est totale.

Bien que ces résultats se différencient un peu à ceux obtenus de la DSC, l'ATG nous a permis de suivre l'influence des paramètres de chaque cycle thermique (température et temps de maintien) sur l'argile, en matière de perte de masse. A partir des deux analyses (DSC et ATG), on peut conclure que :

- La déshydroxylation est totale, donc activité maximale, à partir de 700 °C-5h.
- La décarbonation, en fonction de la déshydroxylation, est optimale ($\leq 20\%$) pour le traitement 700 °C pendant 5 heures.

I.2.3. Analyse Infrarouge à transformée de Fourier IRTF :

L'analyse IRTF (Fig. IV-8) est la technique qui a été utilisée afin d'identifier les différentes liaisons et composants que contient l'argile avant et après les TTh. Comme tout matériau, les phyllosilicates renferment des liaisons inter atomiques qui peuvent être détectées par l'analyse infra rouge. Dans le cas de notre argile brute, le tableau IV-4 donne l'identification des liaisons de chacune de ces bandes.

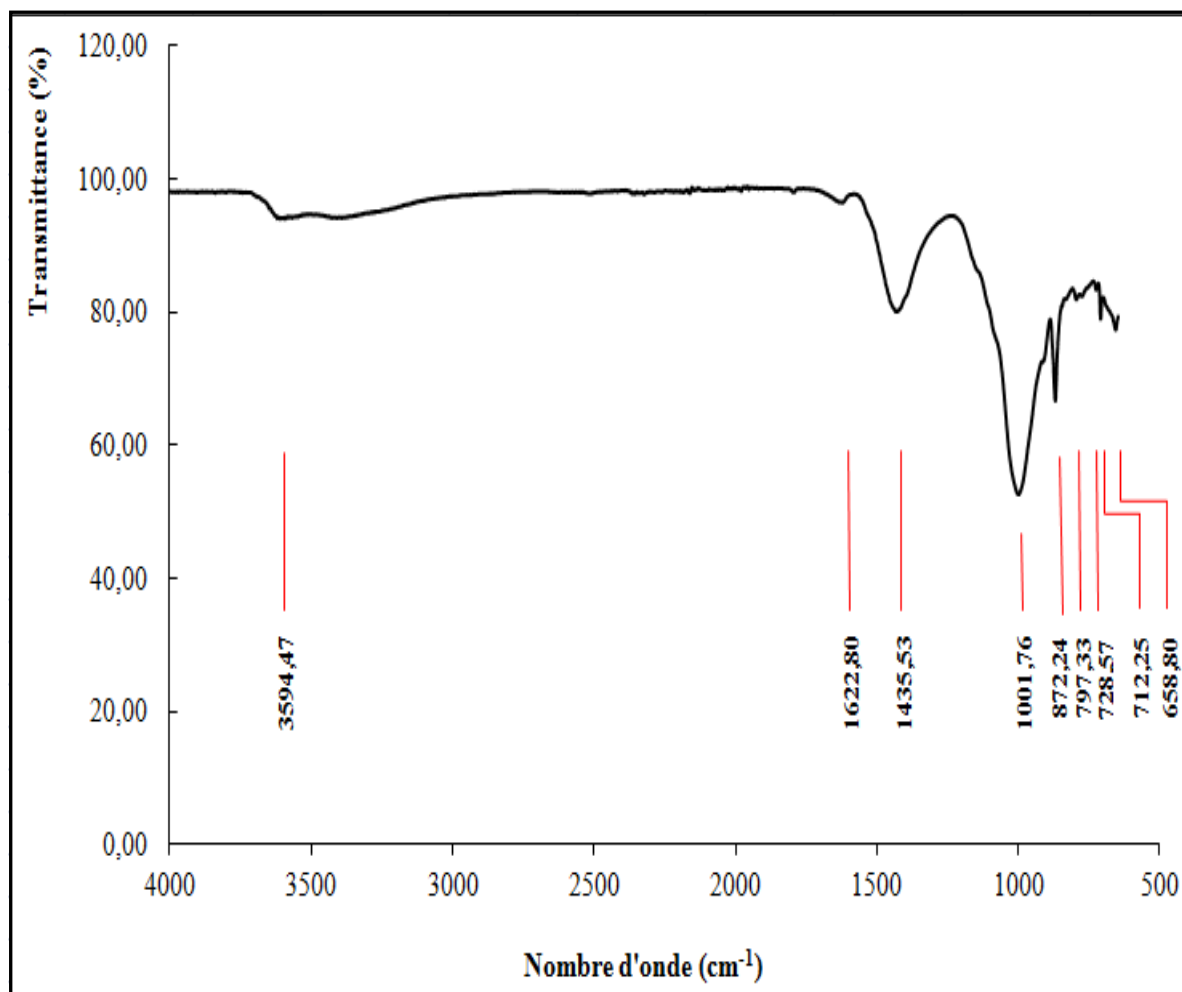


Fig. IV-8. Analyse Infra Rouge à Transformée de Fourier de l'argile brute.

L'avantage de cette technique c'est qu'elle n'est pas trop affectée par la cristallinité ou l'amorphisation des composants du matériau, contrairement à la DRX par exemple. En l'absence des spectres étalons pour les minéraux de notre argile, la quantification minérale par spectrométrie infra rouge est devenue difficile. Ce qui nous a conduits à utiliser une approche quantitative liée aux aires des bandes spectrales. Les phyllosilicates sont affectés par les traitements thermiques en matière de déshydratation et de déshydroxylation associée à des altérations chimiques [CON 11].

Tableau IV-4. Liaisons caractéristiques de l'argile obtenues à partir des spectres IRTF.

N ^{bre} d'Onde (cm ⁻¹)	Attribution
1435, 872 et 712	CO₃⁻² : Carbonate (Calcite et Dolomite)
1001 et 728	Si-O : Illite, Muscovite et Chlorite
797	Si-O : Quartz
3594	O-H : Vibration d'élongation : Illite, Muscovite et Chlorite
1622	Eau libre
658	Gypse

A partir des données de la **figure IV-8** et du **tableau IV-4**, les liaisons O-H relatives à la déshydroxylation ne sont détectables qu'à la bande 3600 cm⁻¹. Pour cela, l'effet de chaque TTh en matière de déshydroxylation, ne va prendre en considération que l'aire de cette bande. La déshydroxylation peut se traduire également par des changements de localisation ou de nature sur les bandes de liaisons Si-O [CHR 05, DOU 05], ce qui ne sera pas évoqué ici. Pour la décarbonatation, les liaisons CO₃⁻² sont parues par les bandes caractéristiques de réflexion à 1435, 872 et 712 cm⁻¹. Du fait de la complexité de l'opération, la bande caractéristique des carbonates à 1435 cm⁻¹, sera la seule prise en considération dans l'évaluation de l'effet des différents TTh en matière de décarbonatation.

Toutes les variantes des argiles traitées ont été analysées par la technique IRTF afin de quantifier les changements survenus sur les bandes à 3594 cm⁻¹ (**Fig. IV-9a**), et 1435 cm⁻¹ (**Fig. IV-9b**), relatives aux hydroxyles et carbonates. La comparaison entre les différents TTh est assurée à travers l'évaluation des aires de ces bandes et le suivi de l'évolution des indices D_s et D_c calculés à partir des équations (IV-3 et IV-4) :

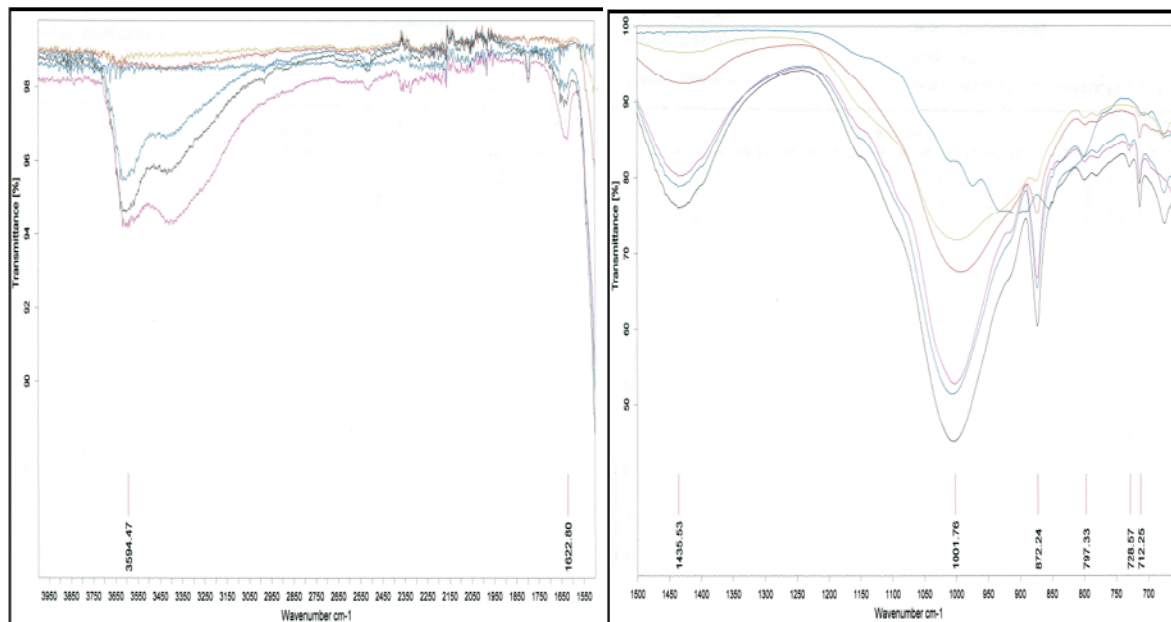
$$D_s (\%) = 100 [(B_s^n - B_s^i)/B_s^n] \quad (IV-3)$$

$$D_c (\%) = 100 [(B_c^n - B_c^i)/B_c^n] \quad (IV-4)$$

Où B_s et B_c sont respectivement, les aires des bandes à 3594 et 1435 cm⁻¹, relatives aux hydroxyles et carbonates. L'indice « n » est relatif à l'argile à l'état naturel et « i » à l'argile traitée thermiquement.

Les résultats obtenus (**Fig. IV-10**) montrent que les taux des hydroxyles et des carbonates sont en diminution avec l'augmentation de la température du traitement thermique. L'effet du

temps de maintien des TTh est bien constaté pour la variante 500 °C-5h par rapport à celle de 600 °C-2h où l'influence du temps de maintien a été la plus dominante que celle de la température du traitement.



(a) Spectres pour la bande des O-H (3594 cm⁻¹) (b) spectres pour la bande des CO₃⁻² (1435 cm⁻¹)

Fig. IV-9. Superposition des spectres IR des différentes variantes d'argile calcinée.

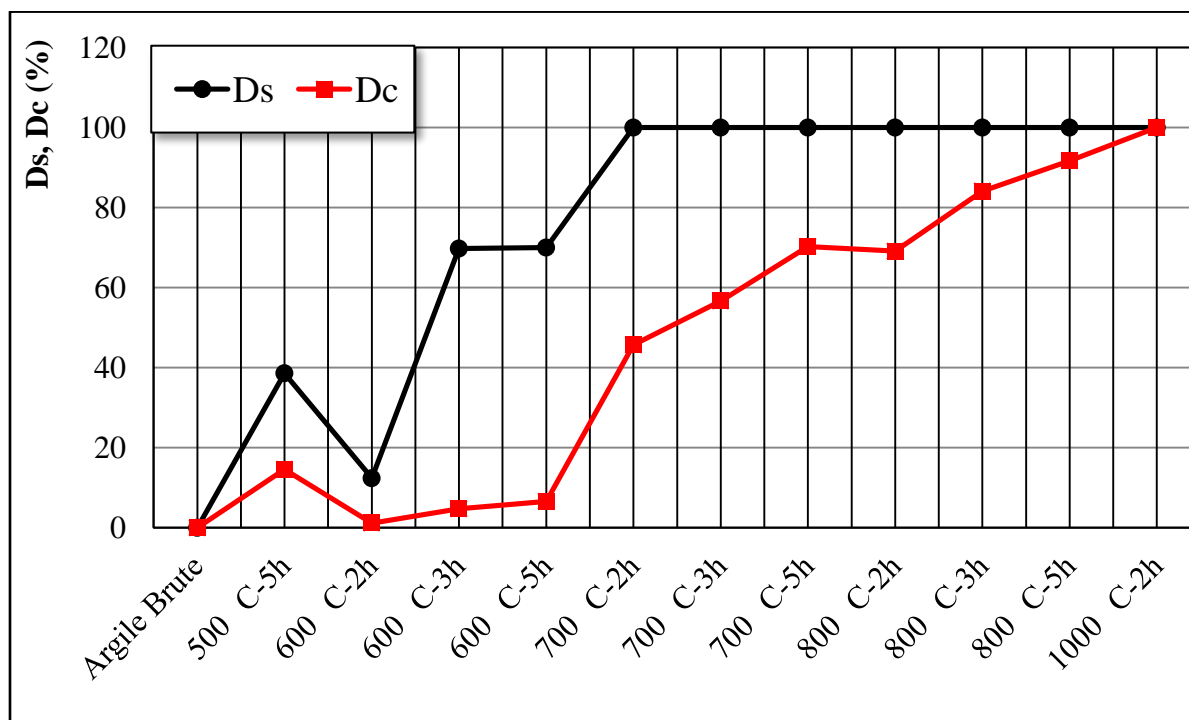


Fig. IV-10. Evolution des indices de déshydroxylation (D_s) et de décarbonation (D_c) mesurés par IRTF.

L'analyse des spectres IRTF des argiles, après leur exposition aux différents TTh, confirme la disparition de la bande caractéristique des hydroxyles au bout de 700 °C-2h. Ce qui nous a permis de conclure que l'argile est totalement déshydroxylée à partir de ce TTh. La décarbonatation enregistrée suite à ce traitement dépasse les 40%, mais cette valeur reste indicative du fait que la méthode utilisée n'a pris en considération qu'une seule bande caractéristique des carbonates. Bien que la bande à 1435 cm^{-1} , ne représente pas toutes les liaisons CO_3^{-2} , la décarbonatation n'est totale qu'à 1000 °C.

I.3. CONFECTION DES MORTIERS :

L'évolution de la résistance mécanique reste l'indicateur le plus performant de la pouzzolanité des argiles calcinées. Comme les différents TTh n'offrent pas les mêmes degrés de déshydroxylation ou de décarbonatation, les différentes variantes d'argiles ont été incorporées avec le clinker et le gypse pour obtenir des ciments. Les ciments ainsi obtenus ont été utilisés pour la confection des mortiers selon NF 196-1. Le sable utilisé a été un sable normalisé CEN, conforme à la norme EN 196-1 et certifié par ISO 679:1989, provenant de Leucate (France), l'eau de gâchage a été du robinet de laboratoire.

I.3.1. Matériaux :

I.3.1.1. *Clinker* :

Le clinker utilisé provient de la cimenterie de Meftah en Algérie, Ils l'utilisent pour la fabrication d'un ciment composé CEM II 42,5. Son broyage s'est fait, en laboratoire, jusqu'à l'obtention d'une surface spécifique de Blaine de **3250 cm^2/g** .

Il est connu que les performances d'un clinker dépendent de sa teneur en éléments majeurs (CaO , SiO_2 , Al_2O_3 et Fe_2O_3), responsables à la formation des (C_3S), (C_2S), (C_3A) et (C_4AF). Les combinaisons chimiques des différents oxydes, régies par la théorie acido-basique, ont lieu entre la base CaO obtenue par décarbonatation du calcaire et les acides SiO_2 , Al_2O_3 et Fe_2O_3 présents dans les argiles. La présence d'autres oxydes notamment le magnésium (MgO), les alcalis (K_2O et Na_2O), les sulfates (SO_3) les chlorures (Cl) et la chaux libre (CaO libre) peut intervenir défavorablement sur les qualités des ciments en matière de gonflement, de résistance et de corrosion des armatures [SCK 04].

L'analyse chimique du clinker (Tab. IV-5) montre qu'il est conforme à la norme NF EN 197-1 puisque le rapport massique ($\text{CaO}/(\text{SiO}_2)$) est supérieur à 2, et sa teneur en (MgO) est inférieure à 5,0 %. Un test de détermination de la teneur en chaux libre a montré que le

clinker ne contient que 2%, du fait de sa bonne cuisson. La composition minéralogique obtenue par les formules de Bogue, montre que la teneur de ce clinker en C_3S et C_2S présente (77,76 %), ce qui est plus de 2/3 de sa masse, les taux de C_3A et C_4AF sont également dans les plages acceptables. Le tableau IV-6 donne les valeurs des modules caractéristiques du clinker, obtenues sur la base des proportions de ses principaux constituants chimiques. Il montre que ces modules ont des valeurs incluses dans les plages de valeurs que suggèrent les normes et recommandations relatives à l'industrie cimentaire. Les risques de gonflement et de libération d'une grande quantité de chaleur d'hydratation sont à exclure pour ce clinker.

Tableau IV-5. Caractéristiques du clinker.

Composition chimique [%]								
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Cl	K ₂ O	Na ₂ O
22,62	5,12	3,38	64,76	1,68	0,65	0,03	0,49	0,18
Composition minéralogique estimée[%]								
C ₃ S			C ₂ S		C ₃ A		C ₄ AF	
52,49			25,27		7,86		10,28	
Propriétés physiques								
Finesse de Blaine (cm ² /g)			Masse volumique (g/cm ³)			PAF (%)		
3250			3,12			0,96		

Tableau IV-6. Valeurs des modules caractéristiques du clinker utilisé.

Module	Désignation	Formule	Valeur	Valeurs acceptables	
Facteur de saturation en chaux	FSC	$100 * (C + 0,75 Mg) / (2,85 S + 1,18 A + 0,65 F)$	90,80	[90 - 100]	
Module hydraulique	MH	$C / (S + A + F)$	2,08	[1,7 - 2,3]	
Indice d'hydraulicité de Vicat	HI	$(S+A) / (C+Mg)$	0,42	[0,4 - 0,5]	
Indice de saturation	LSI	$C / (2,8 S + 1,1 A + 0,7 F)$	0,91	[0,85 - 1]	
Module silicique	MS	$S / (A+F)$	2,66	[1,9 - 3,2]	
Module alumino-ferrique	MAF	A / F	1,51	[1,5 - 2,5]	
NB:	C : CaO,	S : SiO ₂ ,	A : Al ₂ O ₃ ,	F : Fe ₂ O ₃ ,	Mg : MgO

I.3.1.2. Analyse granulométrique (NF 94 – 056) :

Après leur broyage, l'argile brute et le clinker ont subi une analyse granulométrique par tamisage. Les courbes rapportées sur la figure IV-11 montrent que les deux matériaux ont

presque la même composition granulométrique caractérisée par plus de 90% des passants au tamis 80 μm avec une granulométrie continue moyenne entre 25 et 90 μm . Ces valeurs de finesse ont été visées pour que l'étude soit sur les mêmes valeurs de finesses obtenues par les cimenteries, que ce soit pour le clinker ou pour l'ajout, d'une part. D'autre part, pour que l'ajout n'ait pas une activité dominante d'origine physique liée à sa finesse en comblant les interstices granulaires, s'il n'est plus considéré comme « fines » mais plutôt comme « filler » [CHA 10]. En réalité, ce sont les grains d'argile de taille inférieure à 40 μm qui sont responsables de son activité physique en tant que fines. L'activité d'origine chimique de l'argile calcinée peut se manifester dès que la dimension maximale de ses grains atteint les 100 μm [CHI 04].

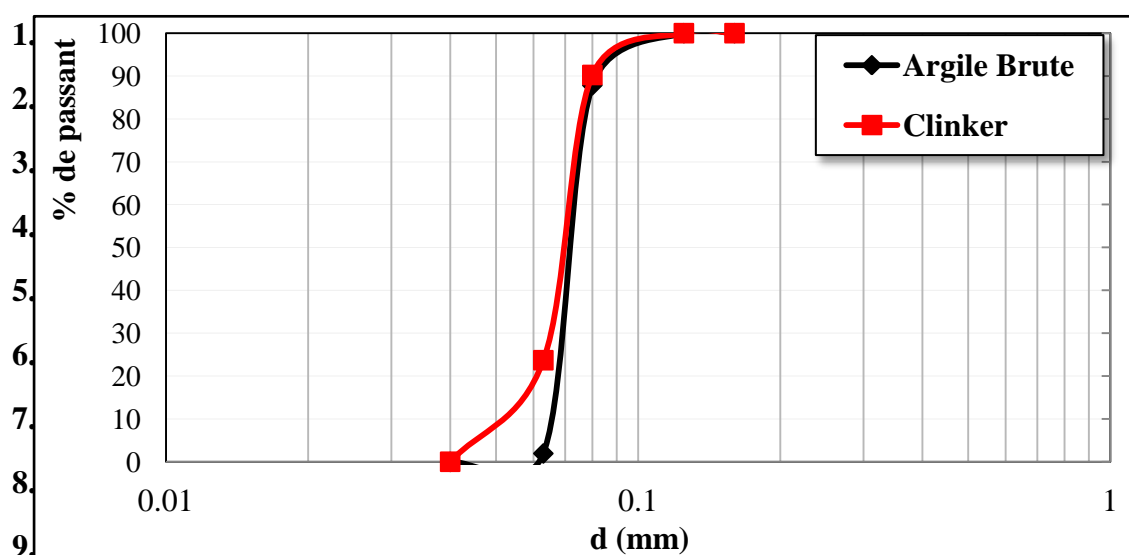
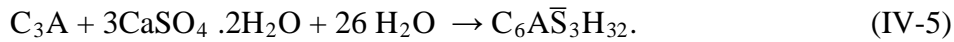


Fig. IV-11. Analyse granulométrique de l'argile et du clinker.

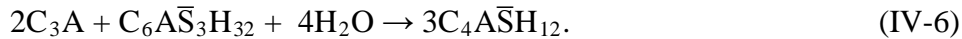
I.3.1.3. Le gypse (sulfate de calcium) :

Le gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sulfate de calcium dihydraté) est utilisé, dans le ciment, principalement comme régulateur de prise. Dans un ciment, le C_3A est l'élément le plus réactif avec l'eau, s'il n'y avait pas de gypse pour ralentir son hydratation, la réaction serait plus brutale et il se produirait une fausse prise avec formation d'aluminates de calcium hydratés (C_4AH_{13} , C_4AH_{19} , C_2AH_8) qui ont un effet négatif sur la résistance du ciment. Cette réaction a été décrite par les équations I-6 et I-7. Suite à cette hydratation de C_3A , le ciment fait une prise rapide (raidissement vers 15 mn), il perd sa maniabilité et le produit de cette hydratation précipite sur les silicates de calcium C_3S et C_2S et les empêche de s'hydrater.

En présence du gypse, l'aluminate tricalcique réagit avec le gypse pour former l'ettringite, qui est à l'origine du début du raidissement de la pâte de ciment, selon la réaction suivante :



A l'épuisement de la source de sulfate de calcium, le C_3A résiduel réagit avec l'ettringite formée pour former du monosulfoaluminate de calcium, comme suit :



On note qu'une deuxième cause de la fausse prise peut être due à la présence dans le ciment du gypse hémi hydraté ($CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$) issue de la déshydratation du gypse di hydraté lors de son broyage à des températures supérieures à 110 °C, selon l'équation (IV-7). Sa présence dans le ciment peut donner lieu à une fausse prise du fait de sa solubilité plus grande dans l'eau, qui par réabsorption de l'eau, précipite sous forme de gypse.



Dans la présente étude, le gypse utilisé provient de la carrière d'Ain El Kebira, il a été broyé, après séchage à 80 °C pendant 24 h, dans un temps plus court que l'argile et le clinker donc une température de broyage moyenne de l'ordre de 50 à 60 °C. Ce qui évite sa déshydratation et son changement en hémi hydrate ($CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$), qui se réhydrate en présence de l'eau pour donner du gypse secondaire et cause la fausse prise. La finesse du gypse a été **3750 cm²/g** avec une masse volumique de **2,49 g/cm³**.

Tableau IV-7. Analyse chimique du gypse (en % massique).

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	PAF
8,01	2,91	1,29	30,1	1,96	35,82	0,48	0,5	18,83

Dans un ciment anhydre, le SO₃ provient du gypse, mais aussi du clinker et de l'ajout, la norme NF 197-1 exige une teneur maximale en SO₃, pour un ciment CEM II, de 3,5%. Afin de tirer le pourcentage optimal du gypse à introduire dans le ciment, un travail préliminaire a été conduit. En matière de prise qui est le rôle principal du gypse, la norme NF 196-3 prescrit que les variantes pour lesquelles on doit mesurer le temps de prise, doivent avoir une consistance normalisée, d'où, une variation du rapport E/C d'une variante à l'autre et donc une impertinence dans l'interprétation des résultats.

Pour cela, nous avons choisi d'étudier l'évolution des résistances mécaniques à la compression et le gonflement des éprouvettes de mortier 4*4*16 cm confectionnées selon la norme NF 196-1. Les variantes de ciment CEM I ont été obtenues à partir de clinker et des teneurs variables en gypse à savoir 2%, 3%, 4% et 5%, pour les quatre variantes le rapport E/C a été maintenu égal à 0,5.

Les résultats de la **figure IV-12** montrent que la résistance à 28 jours n'a pas été trop affectée par la variation de la teneur en gypse. L'écart entre la valeur maximale obtenue avec 2% de gypse et celle minimale obtenue avec 3% de gypse n'a été que 2,11%.

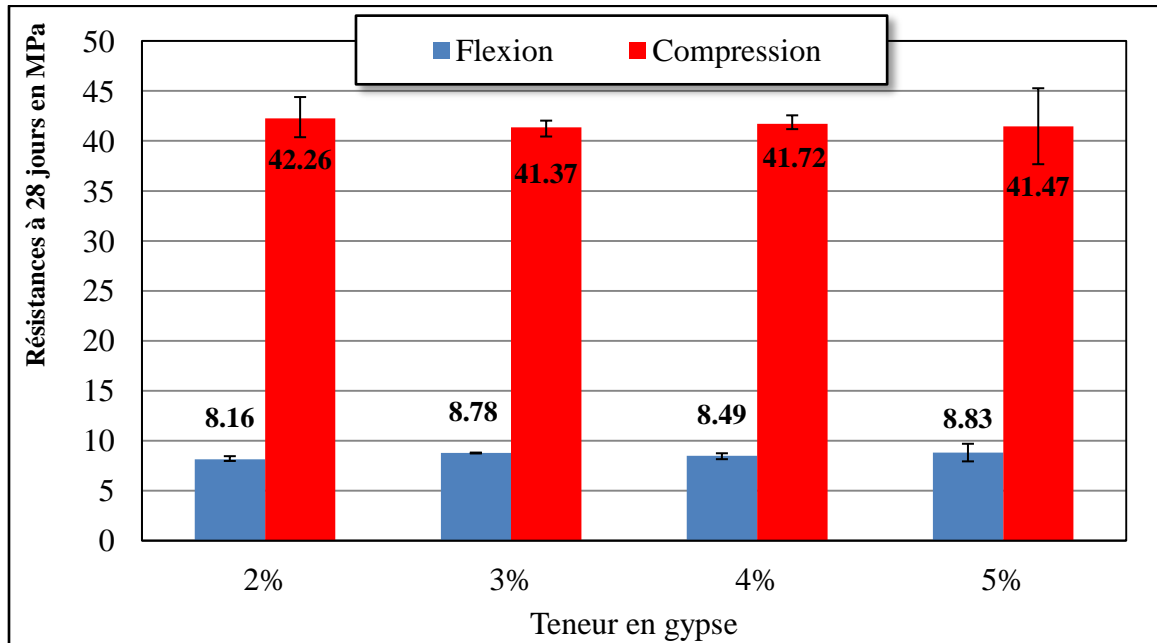


Fig. IV-12. Evolution des résistances mécaniques en fonction de la teneur en gypse à 28j.

Concernant le gonflement à 28 jours, il a été en augmentation avec l'augmentation de la teneur en gypse, sauf pour la variante contenant 5%. Pour toutes les variantes le gonflement a été inférieur à 100 $\mu\text{m/m}$ (**Fig. IV-13**).

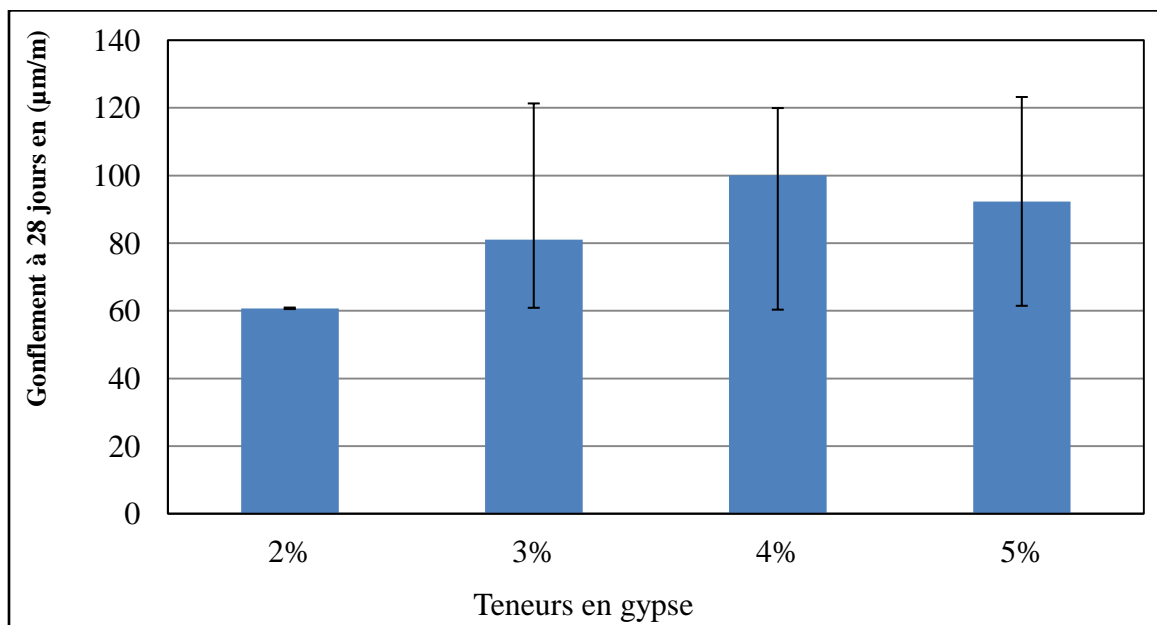


Fig. IV-13. Evolution du gonflement des mortiers en fonction des teneurs en gypse à 28 j

Dans la littérature, l'optimum de sulfatage repose, selon Gunay [GUN 12] sur deux hypothèses : microstructurale et cinétique. L'hypothèse microstructurale prévoit que cet optimum se traduit par la formation d'une quantité d'ettringite qui correspond exactement à l'espace poreux laissé par les C-S-H. Le moins d'ettringite provoque plus de porosité ce qui diminue la résistance. Quant à l'hypothèse cinétique, elle suggère que cet optimum s'obtient lorsqu'il ya une simultanéité entre le pic d'accélération d'hydratation des silicates et le pic de dissolution des aluminates (C_3A et C_4AF) et précipitation des Afm, ce qui améliore les résistances mécaniques du fait de l'augmentation du degré d'hydratation. Un surplus de sulfate provoque un déphasage entre ces 2 pics et donc une quantité des hydrates inférieure et des résistances plus basses. Pour une quantité moins de SO_3 la fin de consommation du gypse devance le pic d'accélération d'hydratation, d'où la pâte se durcit rapidement.

Basée sur la deuxième hypothèse (cinétique), **Lerch** a proposé une formule simplifiée qui permet de calculer le pourcentage optimal d'incorporation du gypse dans le ciment [BEN 08b]. Cet optimum est fonction de la teneur du ciment en C_3A , mais aussi de sa teneur en alcalis, qui présentent aussi une autre cause de la fausse prise.

$$\% \text{ }_{\text{Opt}} \text{SO}_3 = 1,23 + 0,093 * C_3A + 1,71 * Na_2O + 0,94 * K_2O. \quad (\text{IV-8})$$

En appliquant cette formule, le pourcentage optimal en SO_3 à introduire dans ce ciment est de 2,73%. Cette valeur est compatible avec les exigences de la norme NF 197-1 qui limite la teneur en SO_3 dans les ciments CEM I et CEM II à 3,5%. La formule (IV-9) donne la valeur réelle du SO_3 dans un ciment, dans ce cas avec 5% de gypse le $\% \text{SO}_{3(\text{réel})}$ est de 2,41%. L'analyse chimique de l'argile montre qu'elle contient 0,94 % de SO_3 . Avec 20% d'argile, un ciment n'aura théoriquement que 2,47% d'après l'équation (IV-9), ce qui est toujours tolérable et inférieur à 3,5%, exigence de la norme NF 197-1.

$$\% \text{SO}_{3(\text{réel})} = [\% \text{clinker} * \text{SO}_{3(\text{clinker})} + \% \text{Gypse} * \text{SO}_{3(\text{gypse})}] / 100 \quad (\text{IV-9})$$

Au vue de ces résultats, la teneur des ciments en SO_3 reste inférieure au $\% \text{ }_{\text{Opt}} \text{SO}_3$, mais les propriétés mécaniques des mortiers demeurent affectées dès une teneur de 5% de gypse. Pour cela, le pourcentage optimal du gypse à incorporer dans le ciment dans cette étude sera **5%**. Ce taux n'affecte pas la résistance mécanique du ciment résultant et ne génère pas beaucoup de gonflement, tout en assurant une prise régulière des ciments.

I.3.2. Préparation des ciments et mortiers :

Les ciments ont été obtenus par malaxage et homogénéisation de l'argile avec le clinker et le gypse selon les compositions indiquées au [tableau IV-8](#).

Tableau IV-8. Formulations utilisées pour les ciments.

Ciments	Argile (%)	Clinker (%)	Gypse (%)
CM CPA	0	95	
CM Brute			
CM 500 °C-5h			
CM 600 °C-2h			
CM 600 °C-3h			
CM 600 °C-5h			
CM 700 °C-2h			
CM 700 °C-3h	10	85	5
CM 700 °C-5h			
CM 800 °C-2h			
CM 800 °C-3h			
CM 800 °C-5h			
CM 1000 °C-2h			

I.3.3. Résistances mécaniques à la compression :

Des éprouvettes de mortier normalisé ont été réalisées suivant la norme NF 196 – 1, conservées dans l'eau puis soumises à la flexion et à la compression à 2, 7, 28 et 90 jours, selon la même norme. A jeune âge, les résistances obtenues en 2 jours ([Fig. IV-14](#)) ont montré que les TTh n'avaient pas une influence sur les valeurs de résistance, du fait qu'elles étaient en convergence et leurs évolutions ne suivaient aucune tendance. C'était le CM 600 °C-2h qui a abouti à la meilleure résistance (19,93 MPa), alors que la valeur la plus basse a été enregistrée pour le CM 1000 °C-2h, avec 13,54 MPa. Ceci peut être attribué à la forte demande en eau de cette variante, du fait de l'excès de calcination de son ajout, ce qui a probablement empêché l'hydratation de toutes les particules de ciment. A cette échéance, toutes les autres variantes, à l'exception d CM 600 °C-5h, ont enregistré des résistances supérieures à celle obtenue pour le témoin (CM CPA). A jeune âge, la réaction pouzzolanique ne peut pas se déclencher [[ANT 12](#)], c'est plutôt la pouzzolanité physique qui se manifeste. L'argile n'a pas été trop fine avant les TTh (3630 cm²/g), ce sont ses particules fines qui participent dans l'accélération de l'hydratation [[STE 08](#)]. L'effet de cycle des TTh n'était pas évident, les ciments CEM II ont abouti à des résistances supérieures à celle du ciment CPA.

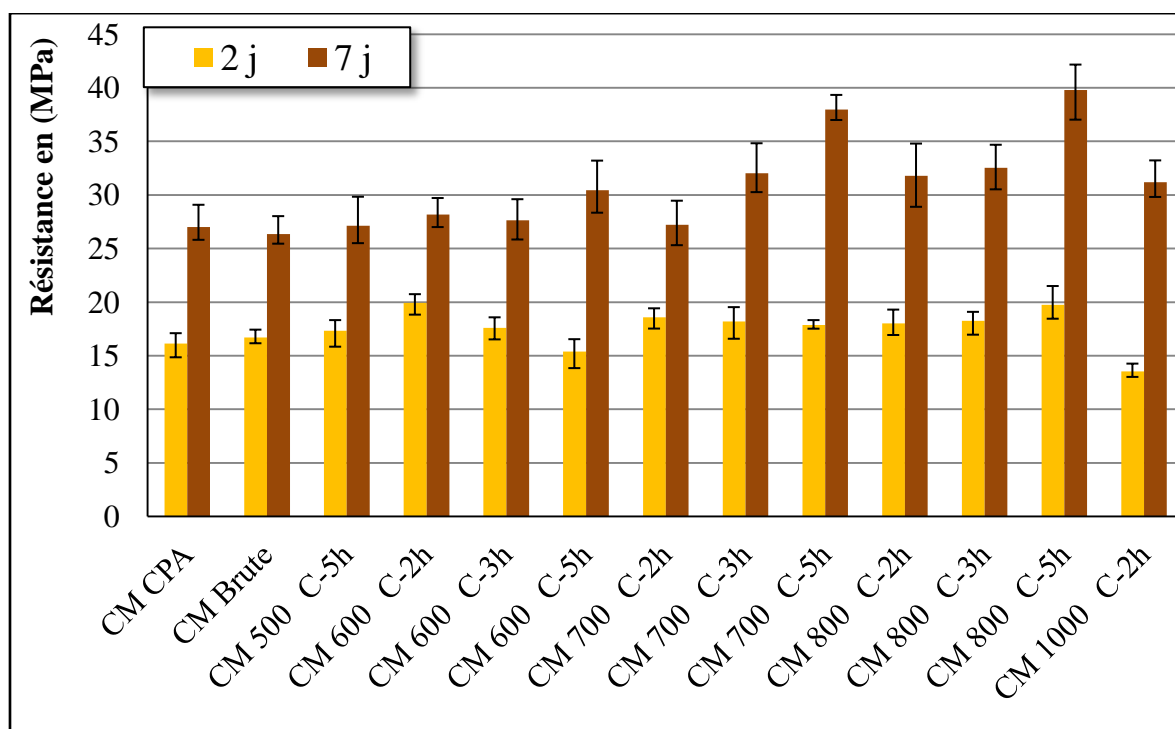


Fig. IV-14. Résistances à la compression à 2 et 7 jours.

Après 7 jours, la résistance augmente avec les paramètres des cycles de TTh, la température de calcination et le temps de maintien, ont été déterminants. Bien que la réactivité commence au-delà du 7^{ème} jour [BIC 09] en raison de la faible activité pouzzolanique de l'ajout [CHA 09], les traitements thermiques ont augmenté la finesse des argiles, ce qui a conduit à l'amélioration de la compacité des mortiers en réduisant les pores, d'où, les argiles ont joué un rôle de remplissage. Les variantes CM-Brute et CM 500 °C-5h ont donné des faibles valeurs de résistance, ce qui prouve que l'argile non traitée et celle mal déshydroxylée, n'ont pas favorisé l'hydratation et l'amélioration de résistance. La variante CM 1000 °C-2h a donné la plus faible résistance en raison de sa forte demande en eau, ce qui a probablement réduit l'hydratation du ciment.

Pour 28 et 90 jours, les résultats obtenus à partir de la **figure IV-15** montrent que la résistance mécanique augmente avec l'augmentation de la température de calcination et le temps de maintien des TTh. La variante CM CPA (témoin) a présenté des résistances à la compression de 41,6 et 45,46 MPa à 28 et 90 jours respectivement. Les seules variantes qui ont pu donner des résistances supérieures étaient CM 700 °C-5h et 800 °C (2, 3 et 5h), ce qui signifie que les argiles traitées à ces cycles de TTh ont favorisé une augmentation de la résistance. Les variantes CM brute et CM 500 °C-5h ont donné les résistances les plus faibles, cela signifie que le manque de clinker n'a pas été compensé par l'argile brute ou l'argile

partiellement déshydroxylée. Pour les autres variantes, les TTh ne semblent pas efficaces, soit par manque de déshydroxylation, soit par décomposition totale et effondrement de la structure de l'argile (cas du TTh à 1000 °C). Ces résultats affirment que la température avait un effet favorable sur l'activation de l'argile, alors que l'influence du temps du maintien se dévoile en comparant les TTh de 2 et 3 h par rapport à celles de 5 h sous 700 et 800 °C.

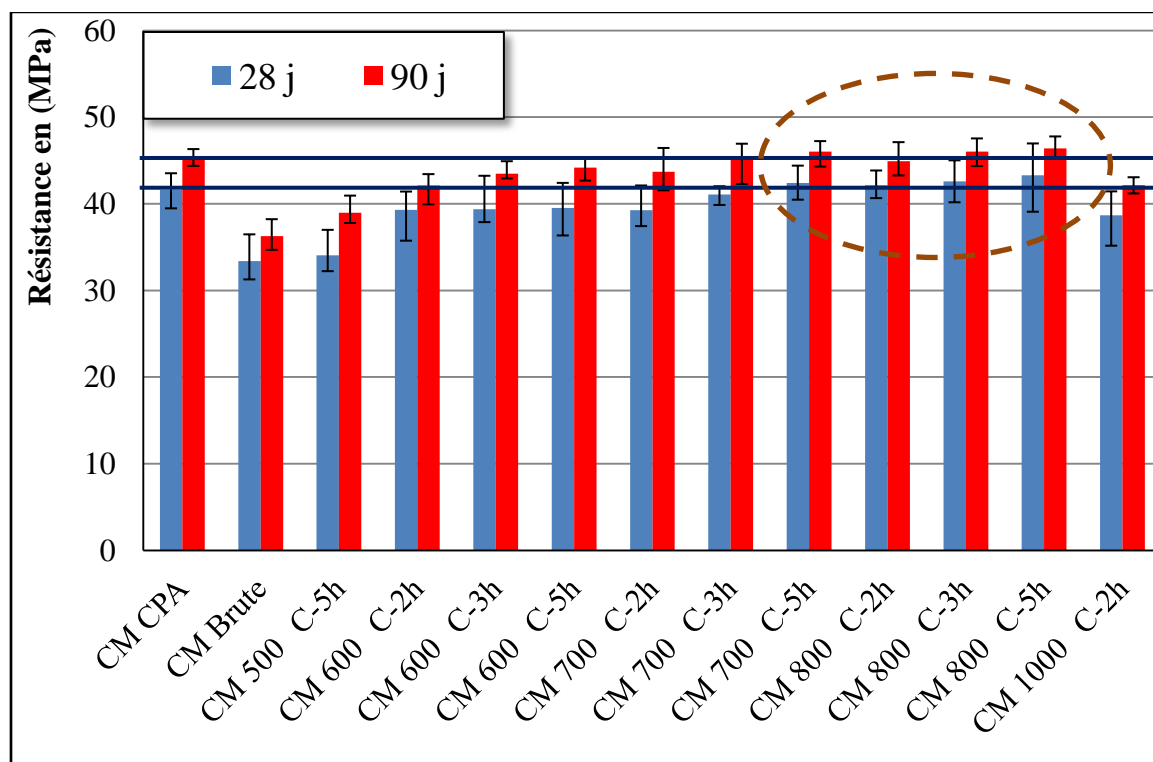


Fig. IV-15. Résistances à la compression à 28 et 90 jours.

I.4. INDICE D'ACTIVITE :

L'indice d'activité est défini comme étant le rapport entre la résistance mécanique à la compression de la variante « i », obtenue à 28 jours, et celle du mortier témoin sans ajout (CM CPA). La variante « i » est dite active si l'indice I_a est supérieur à 90% [NF P18-513].

$$I_a = \frac{(R_{c28})_i}{(R_{c28})_{CPA}} \quad (IV-10)$$

Les valeurs calculées pour cet indice à 28 jours sont reportées dans la **figure IV-16**. Il apparaît que les variantes ayant subi un TTh à des températures supérieures ou égales 600 °C, quelle que soit la durée de maintien, sont considérées comme actives. Cette température, d'après l'analyse thermique DSC, a été le seuil de déshydroxylation de l'argile, d'où toutes les variantes traitées en dessus de cette température, à l'exception du TTh à 1000 °C, ont eu

leur pouvoir pouzzolanique. A ce stade, il est difficile de conclure s'il s'agit d'une pouzzolanité chimique ou physique, cette dernière demeure non négligeable, du fait que l'évolution de la résistance à jeune âge a été affectée par l'augmentation de la finesse d'argile suite à l'augmentation des paramètres de son cycle de TTh.

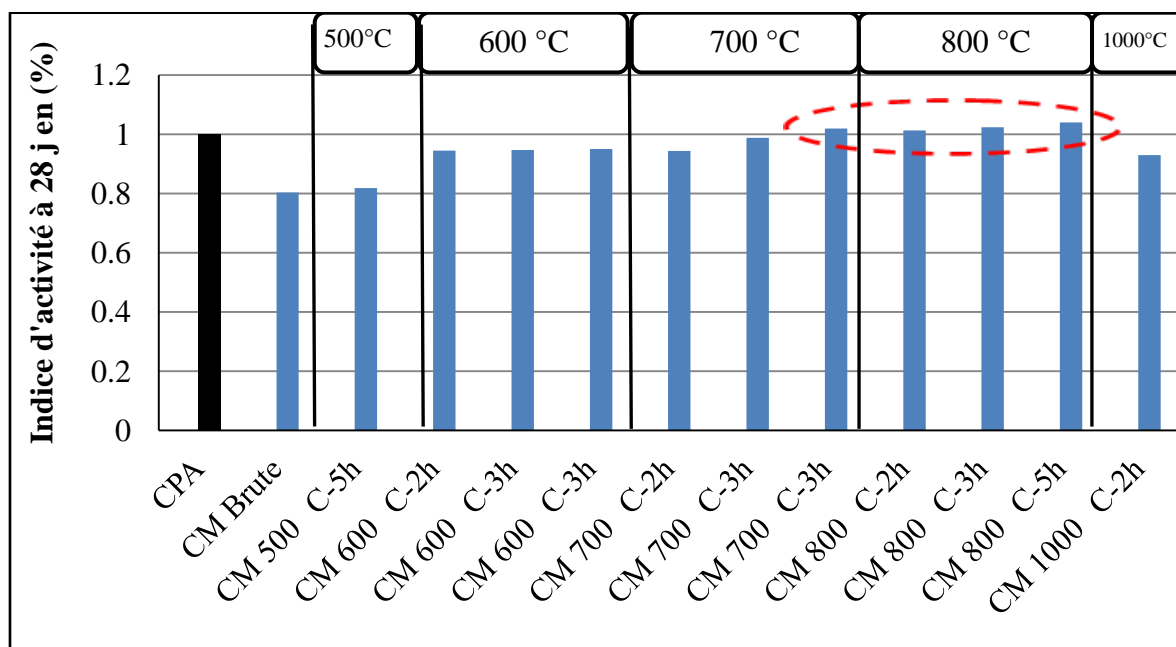


Fig. IV-16. Résultats de l'indice d'activité I_a .

Les ciments CM 700 °C-5h et CM 800 °C, ont enregistré un indice d'activité supérieur à 1, donc ils ont eu la plus forte activité. Par ailleurs, l'argile brute et l'argile calcinée en dessous de 600 °C n'ont présenté aucune activité du fait que leurs indices d'activité ont été inférieurs à 0,9. Les variantes d'argile calcinée à partir de 800 °C ont l'inconvénient (selon le thermogramme de la figure IV-3) d'avoir dégagé plus de CO₂, ce qui influe sur le caractère écologique visé pour nos ciments et les performances de durabilité des mortiers résultants.

I.5. ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE DES MORTIERS :

Contrairement à la résistance mécanique et l'indice d'activité, l'ATG des mortiers présente un outil très pertinent, dans la mesure où elle peut identifier s'il s'agit d'une pouzzolanité chimique ou physique. L'effet de filler (pouzzolanité physique) ne peut en aucun cas reproduire des C-S-H, alors que la réactivité chimique le peut. La perte de masse due à la déshydratation des C-S-H, peut permettre l'évaluation de la teneur des mortiers en ce gel [SOR 13]. Ceci est possible par l'ATG, à travers l'évaluation de cette perte dans les plages de température correspondante aux C-S-H. Après durcissement pendant 28 jours dans l'eau, les

éprouvettes de mortier ont été séchées à l'aire libre pendant 24 heures, puis broyées en poudre fine avant d'être passées à l'analyse thermogravimétrique ATG.

La figure IV-17 montre que la poudre de mortier, finement broyée, a connu quatre phénomènes caractérisés par des pics endothermiques, suivis par des pertes de masse. Tous d'abord une perte de masse à 80 °C indiquant le départ de l'eau libre et de l'Ettringite [CAS 04, LOT 07, AGU 13]. Un pic plus intéressant, entre 100 et 225 °C, est lié à la déshydratation des C-S-H [AGU 13, TIR 15]. La zone entre 400 °C et 600 °C contient à la fois, la déshydroxylation de la Portlandite [SOR 13, HAM 13, PIE 03], la déshydroxylation des minéraux argileux pour les variantes que leurs ajouts n'ont pas été totalement déshydroxylées et le changement de Quartz α en Quartz β à 574 °C. Le dernier changement (600 – 900 °C) concerne la décarbonatation des carbonates que contiennent le clinker et l'argile (calcite et dolomite) [LOT 07, ALB 13].

D'autres produits d'hydratation peuvent se manifester dans la zone entre 225 et 400 °C sur la courbe ATG, il s'agit de : Gehlinites (C_2ASH_8) à 150 –270 °C, Tétra aluminates hydratés (C_4AH_{13}), à 270–310 °C et des Hydrogrenats C_3AH_6 à 310–400 °C [ALB 13]. Ces hydrates ne sont pas pris en considération dans cette partie, du fait que la réaction pouzzolanique de l'argile, vu sa faible teneur en alumine, n'est sensée produire que des C-S-H.

Afin de mesurer les pertes de masse relatives aux C-S-H et CH, il était difficile de déterminer les températures frontalières de ces hydrates. Les valeurs de température qui existent dans la littérature sont très variables [PIE 03, OMI 06, MAR 07, AME 09, AKL 11], spécialement en ce qui concerne les C-S-H, où la température qui distingue l'eau libre et l'eau liée peut prendre des valeurs entre 100 et 145 °C. Comme aucun séchage préalable n'est effectué sur nos éprouvettes, l'échantillon contient, au moment de l'essai, à la fois de l'eau évaporable et de l'eau non-évaporable [PIE 03]. Nous avons opté dans le cadre de cette étude pour une température frontalière entre ces 2 types d'eau de 100 °C, en se basant sur la courbe ATG et sa dérivée DTG, valeur choisie aussi par Hamidi [HAM 13]. La deuxième température frontalière pour les C-S-H est à 225 °C, elle a été tirée à partir du point d'inflexion du thermogramme de la figure IV-17 et sa dérivée. Martin [CYR 14] a pris la même plage de température pour cette déshydratation, sauf qu'il a ajouté qu'entre 200 et 225 °C, des phases de Gehlinites (C_2ASH_8) ont été détectées. De ce fait, la teneur en C-S-H est cherchée dans l'intervalle 100 à 225 °C et celle de CH est estimée entre 400 et 600 °C. L'évaluation des pertes de masse relatives aux C-S-H et CH (Fig. IV-18), nous a permis de faire une analyse quantitative dont les résultats sont présentés dans la figure IV-19.

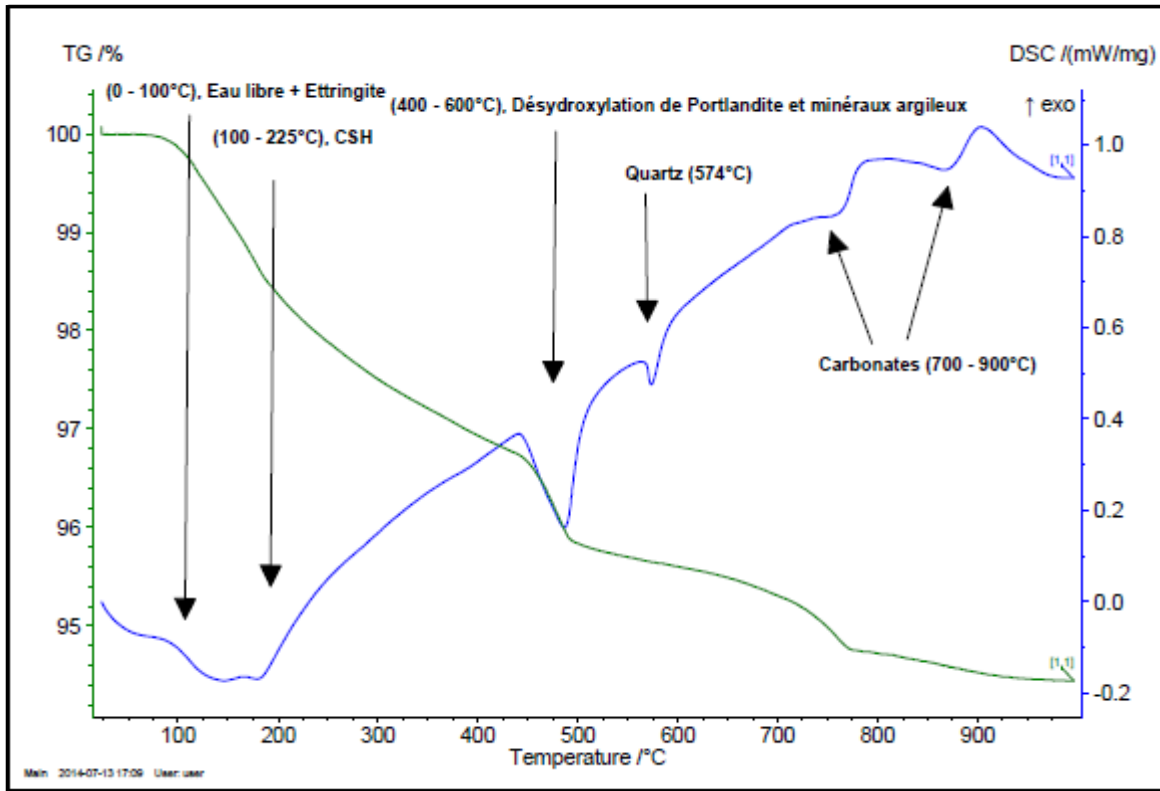


Fig. IV-17. Analyses thermiques DSC et ATG du mortier CM 700 °C-5h à 28 jours.

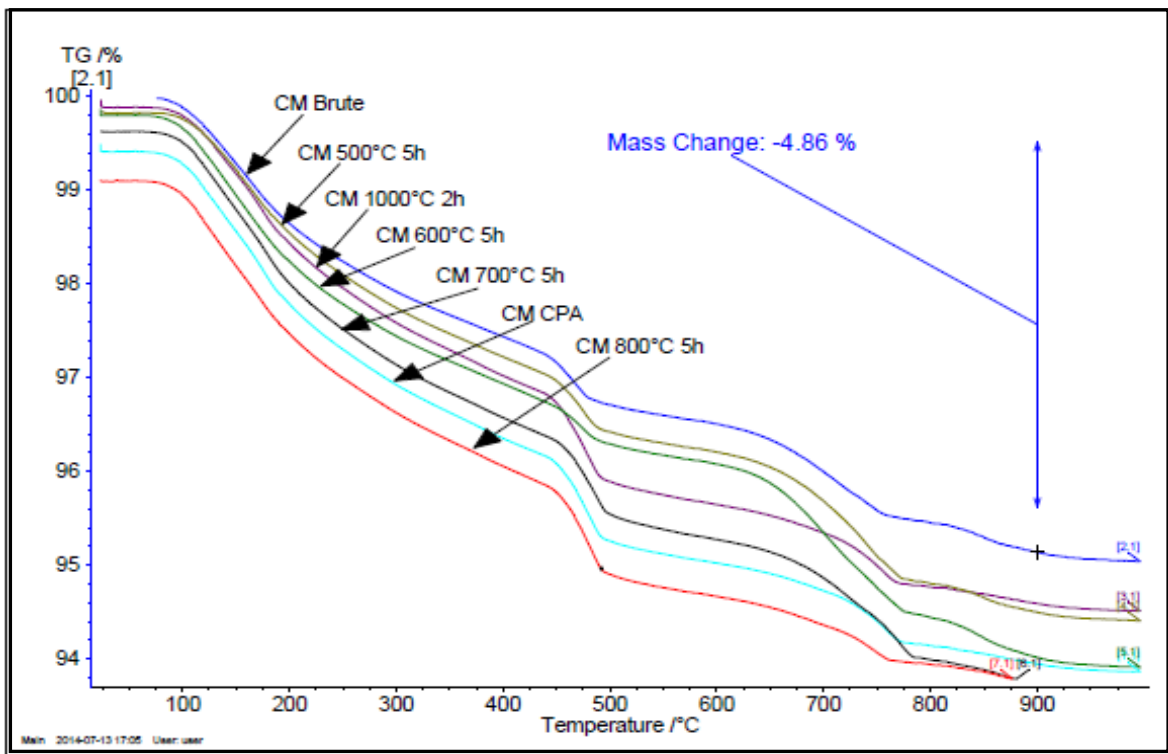


Fig. IV-18. Evaluation des pertes de masse relatives aux hydrates C-S-H et CH par analyse thermogravimétrique pour toutes les variantes de mortier.

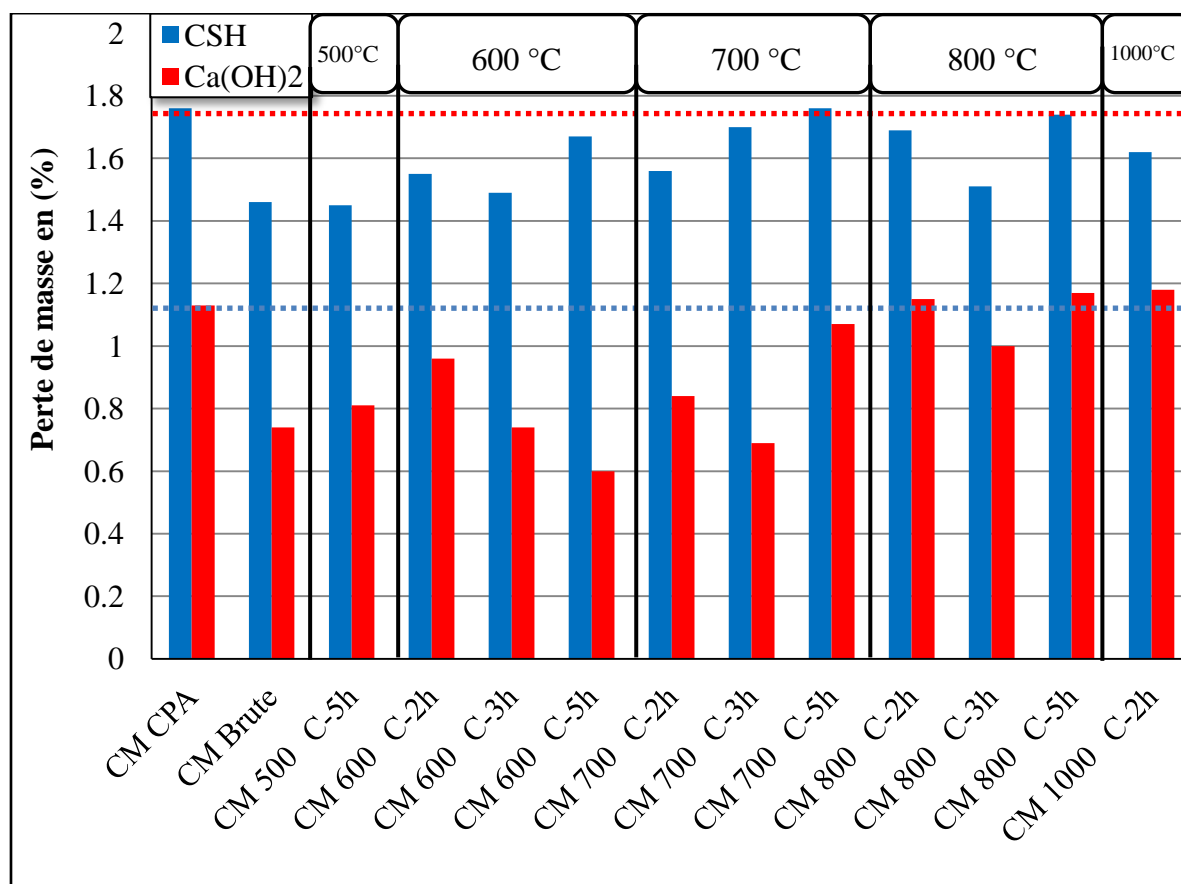


Fig. IV-19. Résultats des pertes de masse relatives aux hydrates C-S-H et CH obtenus par ATG des différentes variantes de mortier.

Selon les résultats de la [figure IV-19](#), les teneurs des mortiers en C-S-H ont été en augmentation avec l'augmentation de la température et le temps de maintien des TTh. Les variantes CM CPA et CM 700 °C-5h ont enregistré la meilleure teneur en C-S-H (1,76 %). La variante CM 700 °C-5h a récompensé probablement le manque des minéraux C₃S et C₂S, responsables à la formation des C-S-H durant leur hydratation, par la production des C-S-H de synthèse, à partir des minéraux actifs que possède l'argile et la chaux éteinte Ca(OH)₂ issue de l'hydratation de ciment. Ceci se confirme par la comparaison des taux de Portlandite entre les deux variantes, qui montre que le CM 700 °C-5h avait moins de CH (-0,06 %), par rapport au témoin CM CPA. Cette variante a probablement réussi à consommer une quantité de chaux lors de sa réaction pouzzolanique. Pour les autres variantes (à l'exception du CM 800 °C-5h), leurs teneurs en C-S-H ont été inférieures à celle du témoin, ce qui peut s'expliquer soit par la faible réactivité pouzzolanique de l'ajout, soit par le manque d'hydratation de clinker.

Quant à la Portlandite, le CM 1000 °C a enregistré la plus grande teneur (1,18%), alors que sa teneur en C-S-H a été moyenne (1,62%), sachant que sa résistance à 28 jours a été plus basse (38,69 MPa). La faible teneur de cette variante en C-S-H exprime son manque

d'hydratation, ce qui est dû à l'insuffisance du clinker et la forte demande en eau constatée lors de sa confection. La forte teneur en CH qu'elle renferme n'avait pas une seule source. Il est connu, que la Portlandite est un produit de l'hydratation du ciment, mais elle est aussi produite de la combinaison entre l'eau et la chaux vive (CaO) que contiennent le clinker et l'argile calcinée, et qui n'entre pas dans le processus d'hydratation. Notons aussi, que la zone entre 400 et 600 °C, peut connaître aussi une perte de masse de 0,28 % au maximum, due à la déshydroxylation de l'argile pour les variantes CM Brute, CM 500 °C-5h et CM 600 °C.

Les résultats de ce test montrent que la meilleure production des hydrates, comparée à celle du témoin, a été enregistrée pour la variante CM 700 °C-5h. Les variantes CM 800 °C, 3 et 5h ont conduit également à une bonne production des hydrates, ce qui justifie les résistances obtenues pour leurs mortiers. Ces variantes ont l'inconvénient que leur argile a subi une décarbonatation importante lors de sa calcination, ce qui peut conduire à l'altération de la durabilité de ces variantes de mortier.

Le lien entre les résistances à la compression à 28 jours, et la teneur des mortiers en C-S-H peut se résumer en une courbe de corrélation entre les deux, dont les résultats sont présentés sur la **figure IV-20**. A partir de cette figure, on peut conclure que la variante CM 700 °C-5h a eu sa résistance du fait de la réaction pouzzolanique de son argile. La comparaison de cette variante avec d'autres mortiers tels que CM brute ou CM 600 °C-3h n'a que confirmer ceci.

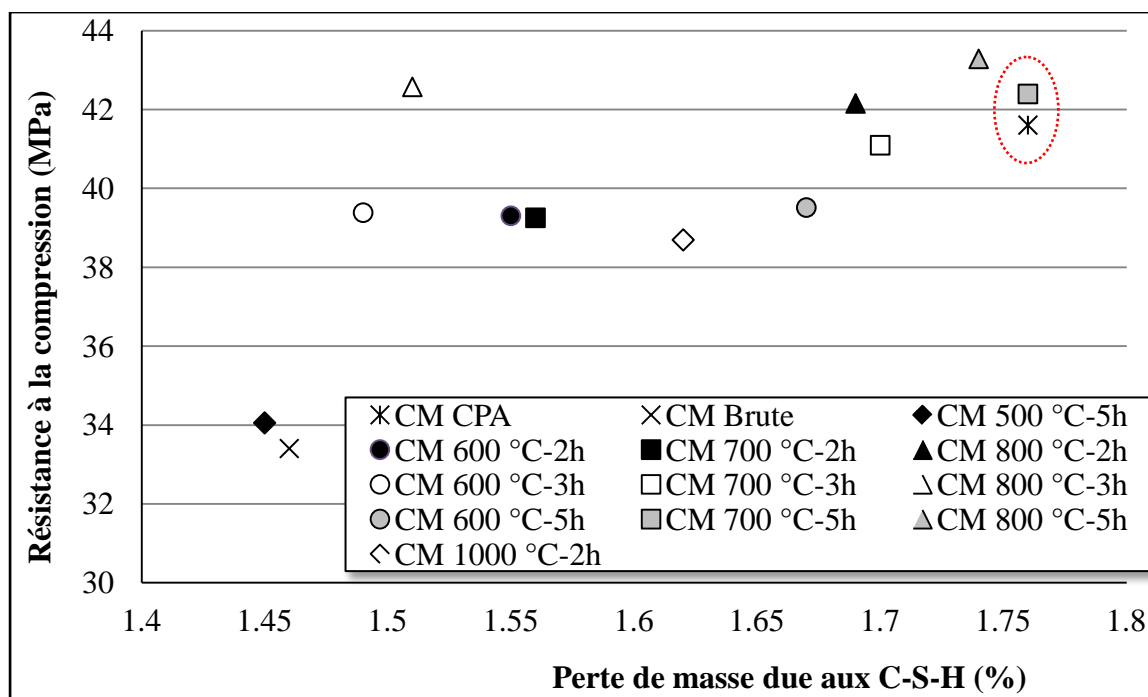


Fig. IV-20. Corrélation entre les teneurs des mortiers en C-S-H et leurs résistances à la compression à 28 jours.

I.6. EFFET DES HAUTES TEMPERATURES :

La perte de masse des éprouvettes est obtenue par la différence moyenne des poids avant exposition et après refroidissement (équation III-3). De même, un suivi de la résistance mécanique à la compression est abordé à travers la comparaison des résistances moyennes obtenues avant et après exposition à chaque température (équation III-4).

Selon les résultats de la [figure IV-21](#), les pertes de masses sont en augmentation avec l'augmentation de la température d'exposition. Face aux hautes températures, les phénomènes responsables de cette perte sont : le départ d'eau libre, la déshydroxylation des hydrates et la décomposition des carbonates [[MOR 12](#)].

A 600 °C, la perte de masse minimale a été enregistrée pour CM 600 °C-3h, avec 9,62 %, et celle maximale a été pour CM 800 °C-5h avec 10,08 %. Contrairement à ce qui a été rapporté par plusieurs chercheurs sur le départ de la totalité d'eau pour cette température [[ALB 95](#), [HAN 09](#)], nos variantes gardent toujours une quantité d'eau après l'exposition à 600 °C. Ceci est justifié par le fait que l'eau utilisée lors de la confection des éprouvettes présente 11,13% de la masse totale. La perte de masse sous cette température ne dépend pas des TTh, par ailleurs, plusieurs phénomènes peuvent se présenter à la fois : la décomposition des hydrates (C-S-H et $\text{Ca}(\text{OH})_2$), la déshydroxylation de l'argile (CM brute, CM 500 °C-5h, et CM 600 °C) et une légère décarbonatation de la calcite.

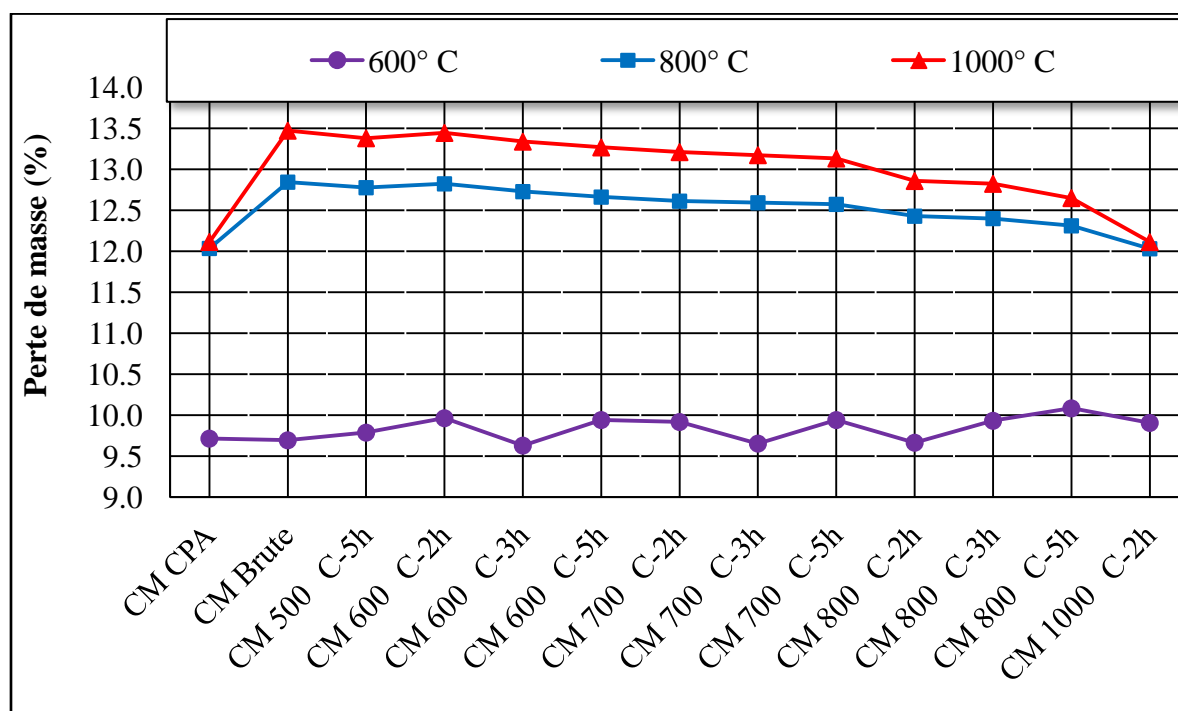


Fig. IV-21. Pertes de masse des différentes variantes après exposition aux hautes températures.

A 800 °C, la perte de masse dépasse la quantité initiale d'eau pour toutes les variantes. Les valeurs minimales ont été obtenues pour CM CPA et CM 1000 °C-2h, ces deux variantes n'ont pas de calcite d'où leurs pertes de masse dues à la décarbonatation ont été nulles. La perte la plus importante a été celle de CM Brute avec 12,84 %, du fait de la déshydroxylation totale de l'ajout et sa décarbonatation partielle. Après l'exposition à 1000 °C, tous les phénomènes responsables à la perte de masse ont été achevés, d'où, les pertes de masse ont été en fonction de la teneur des variantes en composants causant des dégagements d'eau ou de CO₂. Pour cela la perte a été maximale pour le CM Brute avec 13,47 %, et minimale pour le CM CPA et CM 1000 °C-2h avec 12,11 %.

Les résistances à la compression des différentes variantes de mortier avant et après l'exposition aux hautes températures ont été évaluées et représentées sur la **figure IV-22**. La comparaison entre les mortiers a été également abordée par l'évaluation des hydrates résiduels C-S-H (100-225 °C) et CH (400-600 °C). Les conclusions suivantes peuvent être tirées :

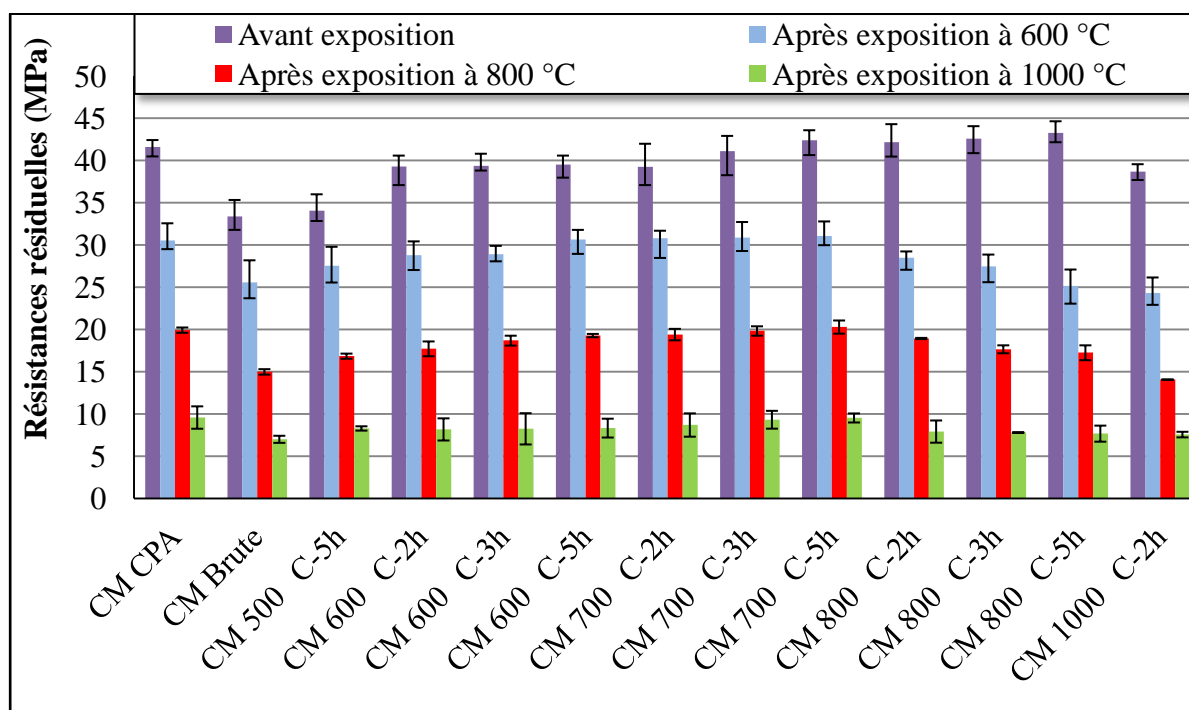


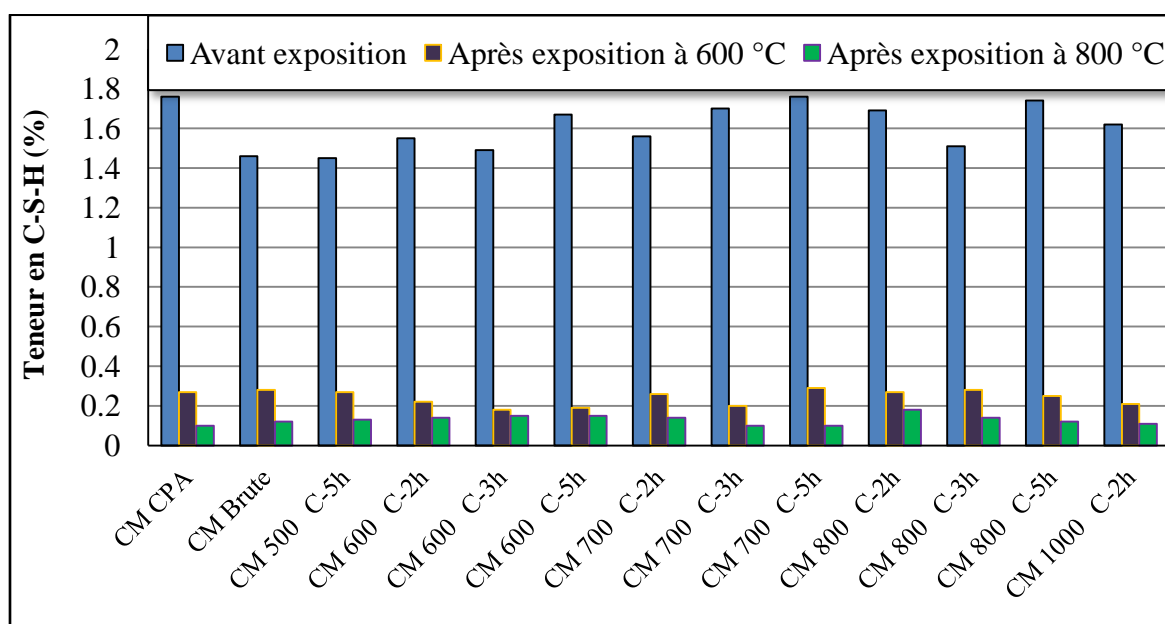
Fig. IV-22. Chute de Résistance des différentes variantes après exposition aux hautes températures.

- L'exposition aux hautes températures a induit des pertes de résistance des mortiers, quel que soit le ciment utilisé. Ces pertes ont été en augmentation avec la température d'exposition. Elles sont liées à des changements physico-chimiques ayant lieu dans les mortiers et causant des pertes de masse rapportées dans les courbes ATG (Fig. IV-23).

• L'exposition à 1000 °C a causé la diminution la plus importante dans la résistance à la compression (plus de 80%). Cette dégradation est attribuée à l'évaporation de l'eau capillaire, la décomposition totale des hydrates (ettringite, C-S-H et CH), de la dolomite et de la calcite conduisant à un retrait thermique. En conséquence, aucun changement de masse n'a été observé dans les courbes ATG (Fig. IV-23). Ces modifications ont provoqué la fissuration des mortiers et donc la chute drastique de leurs résistances [CHI 03].

• Après l'exposition à 800 °C, la perte de résistance des mortiers a été d'environ 50%, sauf pour les mortiers CM 800 °C et CM 1000 °C-2h, pour lesquels la perte a été plus importante (62%). Ceci est dû à l'évaporation de l'eau capillaire et la décomposition totale des hydrates. Les résistances résiduelles sont en augmentation avec le TTh de l'argile jusqu'aux traitements à 800 °C, où les résistances résiduelles diminuent avec l'augmentation du TTh. Ceci est probablement dû à la teneur de ces variantes (CM 800 °C-2, 3, 5h et CM 1000 °C-2h) en Portlandite vu leur teneur en CaO libre en provenance de la décarbonatation de l'argile, ce qui a abouti à l'augmentation de leur porosité et participé à leur chute de résistance.

• L'exposition des mortiers à 600 °C, a conduit à la diminution de leurs résistances et leurs teneurs en hydrates. Par rapport à l'état de référence (avant l'exposition à 600 °C), la chute de résistance la plus importante a été enregistrée pour le CM 800 °C-5h (une perte de 42%), tandis que la plus faible a été obtenue pour le CM-500 °C-5h (une perte de 19%). L'analyse des résultats atteste que le CM-700 °C-5h est le mortier fournissant la teneur en C-S-H résiduel la plus élevée et la meilleure résistance à la compression, même si sa perte de résistance a été d'environ 27%.



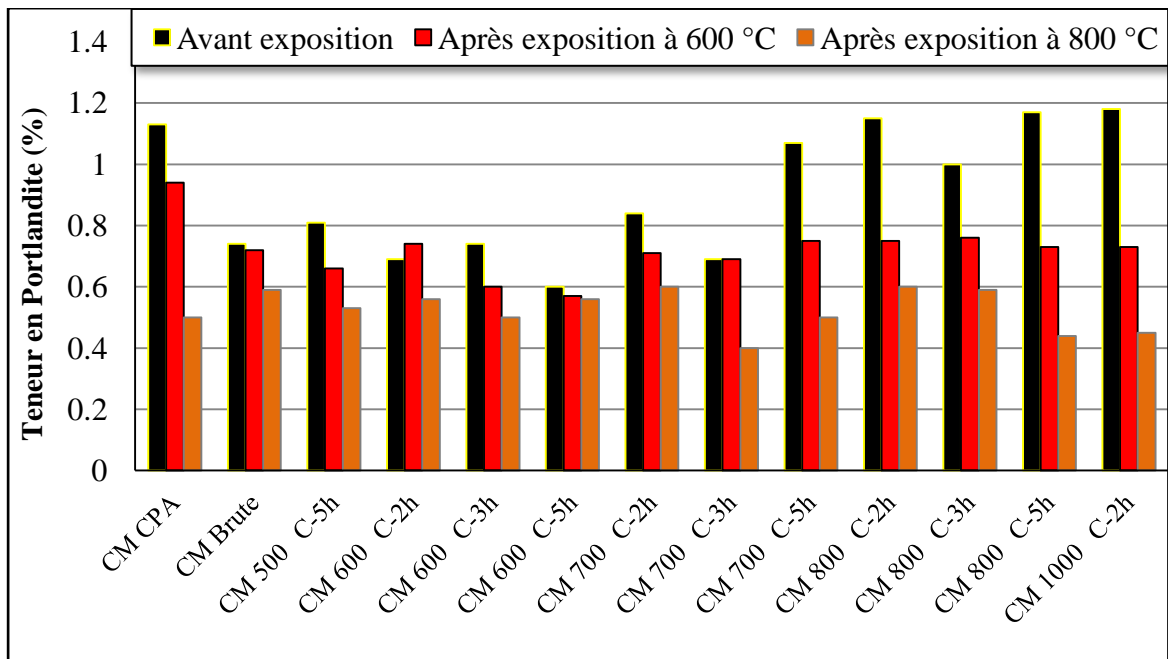


Fig. IV-23. Quantités des hydrates résiduelles après exposition aux hautes températures mesurées par ATG.

I.7. DISCUSSION DES RESULTATS :

L'analyse des résultats, obtenus par les différentes techniques utilisées, montre que :

- La calcination a modifié la microstructure cristalline de l'argile.
- La déshydroxylation complète de l'argile n'est possible qu'après 5 heures de traitement thermique sous 700 °C.
- La présence de la calcite dans l'argile brute conduit à sa décarbonatation après calcination, ce qui influe sur le choix du TTh optimal. Cette décarbonatation devient importante pour les TTh au delà de 800 °C-2h. La chaux que résulte la décarbonatation, est une cause principale de gonflement pour les mortiers et les bétons.
- L'activité pouzzolanique de l'argile totalement déshydroxylée se traduit par une augmentation dans la résistance mécanique à la compression et l'indice d'activité. Ces performances pouzzolaniques conduisent également à une augmentation des C-S-H et une diminution de la quantité de la Portlandite dans le mortier.
- La substitution de 10 % du clinker par une argile non traitée ou traitée au dessous de la température de déshydroxylation ne conduira qu'à une baisse de la résistance mécanique et des C-S-H produits.
- Les TTh à 800 °C ont abouti à des résistances mécaniques et des teneurs en C-S-H remarquables. L'inconvénient de ces TTh c'est qu'ils augmentent la décarbonatation de l'argile, d'où un excès de Portlandite a été constaté ce qui influe sur la durabilité des mortiers.

- Traitée à 1000 °C-2h, l'argile totalement décarbonatée, n'a pas abouti à une augmentation de résistance ni de la teneur en C-S-H. Cette argile, exempte de toute pouzzolanité chimique, a probablement connu une recristallisation.
- Le TTh à 700 °C-5h à abouti à une déshydroxylation maximale et une décarbonatation minimale de l'argile. Incorporée à 10% au ciment, l'argile traitée à ce TTh a favorisé l'augmentation de la résistance, de la teneur en C-S-H et de la consommation de CH.
- Face aux hautes températures, l'ajout pouzzolanique a permis de limiter la dégradation du mortier en matière de perte de masse et de résistance.
- Le traitement optimal de l'argile qui assure une déshydroxylation maximale et une décarbonatation minimale, tiré à partir d'une étude globale des résultats mentionnés au **tableau IV-9**, est à **700 °C pendant 5h**.

Tableau IV-9. Optimisation du TTh par les résultats des techniques utilisées.

Techniques		Traitement thermique optimal	
Analyses physico-chimique		Déshydroxylation	Décarbonatation
	DSC	A partir 600 °C-5h	A partir 800 °C-2h
	ATG	A partir 700 °C-5h	A partir 800 °C-2h
	IRTF	A partir 700 °C-2h	800 °C-5h, 1000 °C-2h
Résistance à la compression	f_{c28} et f_{c90}	Optimale pour 800 °C-5h, 800 °C-3h et 700 °C-5h.	
	Indice d'activité I_a	≥ 1 pour 700 °C-5h et 800 °C-5h	
Analyses thermiques des mortiers	C-S-H	700 °C-5h	
	CH	600 °C-5h	
Effet des hautes températures	Perte de masse	CPA, CM 700 °C-5h, CM 800 et CM 1000 °C-2h	
	Chute de résistance	CPA, CM 500 °C-5h, CM 600 °C et CM 700 °C	
	C-S-H résiduel mesuré par ATG	CM 700 °C-5h et CM 800 °C-2, 3 et 5h	

DEUXIEME PARTIE : Optimisation du taux de substitution de l'argile calcinée

INTRODUCTION :

Après avoir fixé le TTh optimal pour l'argile à 700 °C pendant 5 heures suite aux résultats déjà annoncés, cette étape concerne l'optimisation du taux de substitution du clinker par l'argile calcinée. Ceci a pour objectif d'introduire la proportion optimale d'argile calcinée qui permettra d'améliorer les performances du ciment, ou, à la limite, ne cause pas une perte remarquable dans ces performances.

Pour cela, plusieurs pourcentages ont été choisis pour l'argile, à savoir, 0%, 10%, 15% et 20%. Les ciments, pâtes de ciment et mortiers obtenus ont subi une campagne expérimentale variée qui nous a permis de suivre les caractéristiques chimiques, physiques et mécaniques des variantes présentées dans le **tableau IV-10**.

Tableau IV-10. Différentes formulations choisies pour les ciments.

Variantes	Clinker	Argile	Gypse
CEM I (Témoin)	95 %	0 %	5 %
CEM II 10 %	85 %	10 %	
CEM II 15 %	80 %	15 %	
CEM II 20 %	75 %	20 %	

II.1. CIMENTS ANHYDRES :

II.1.1. Composition chimique :

Après broyage, malaxage et homogénéisation, les 4 variantes de ciment ont été obtenues conformément aux formulations indiquées ci dessus. Sur les ciments anhydres, nous avons effectué une diffraction par spectrométrie à fluorescence des rayons X au laboratoire de la cimenterie. **Le tableau IV-11** donne la composition chimique pour chacune de ces variantes.

Tableau IV-11. Analyse chimique des différentes variantes de ciment (en % massique).

Ciments	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	PAF
CEM I (Témoin)	22,19	5,01	3,26	63,03	1,71	2,41	0,5	0,19	1,61
CEM II 10%	23,1	5,41	3,28	60,81	1,96	2,42	0,55	0,19	2,13
CEM II 15%	23,69	5,63	3,28	58,71	2,11	2,43	0,58	0,19	3,24
CEM II 20%	23,92	5,84	3,29	57,04	2,29	2,44	0,61	0,19	4,37

Les valeurs apportées par le **tableau IV-11** montrent que ces ciments sont conformes à la norme NF 197-1 du fait que les sommes des quantités relatives d'oxyde de calcium (CaO) et de dioxyde de silicium (SiO₂) réactifs représentent une proportion au moins égale à 50% en masse. On constate que les teneurs des ciments en oxydes varient d'une formulation à l'autre. L'argile, riche en silice, alumine, MgO et carbonates engendre une augmentation de la teneur du ciment en ces oxydes, accompagnée d'une augmentation de la perte au feu, contrairement à la chaux CaO, où la teneur diminue avec l'augmentation de la teneur en argile dans les ciments. Une très légère augmentation de la somme des teneurs en alcalis (K₂O et Na₂O) a été également remarquée en augmentant le taux de substitution. On note ici que la CaO libre provenant de l'argile suite à sa calcination à 700 °C pendant 5h ne présente que 11,39% de sa teneur initiale en carbonates (calcite et dolomite) mesurée par DSC (Fig. IV-6). De ceci, la CaO libre que peut apporter l'ajout, présente 1,14%, 1,71% et 2,28% dans les ciments composés CEM II-10%, CEM II-15%, et CEM II-20% respectivement. La CaO en provenance d'argile présente une chaux libre considérée comme responsable des éventuels gonflements [DOU 05]. A cela s'ajoute la CaO libre mesurée pour le clinker (de l'ordre de 2 %) causée par sa cuisson (% des incuits), son broyage à l'usine (% des grains de calcaire \geq 125 μ m) et sa teneur initiale en oxydes de base (rapports entre CaO et (SiO₂, Al₂O₃ et Fe₂O₃) responsables de la formation de C₃S, C₂S, C₃A et C₄AF) [SCK 04].

Ces résultats montrent que les compositions chimiques des ciments sont affectées par leurs teneurs en argile. Ces variations peuvent jouer un rôle défavorable dans les caractéristiques mécaniques attendues pour les mortiers, notamment en matière de résistance, de durabilité et de variation dimensionnelle.

II.1.2. Masse volumique absolue :

Sur les ciments anhydres, nous avons effectué des tests de masse volumique, mesurée par pycnométrie à l'éthanol. Les résultats de la **figure IV-24** montrent que ce paramètre diminue avec l'augmentation de la teneur en argile. Une très légère différence a été remarquée entre ces résultats expérimentaux et ceux théoriques obtenus par la loi des mélanges (3,07 , 3,02 , 2,99 et 2,96 g/cm³ pour les ciments contenant 0, 10, 15 et 20 % d'argile respectivement). Vu la différence de masse volumique entre le clinker (**3,12 g/cm³**) et l'argile traitée (**2,56 g/cm³**), l'incorporation de l'argile a induit une diminution dans la masse volumique des ciments qui a passé de 3,1 pour le ciment témoin CEM I à 3,03 g/cm³ pour le ciment CEM II-10% et 2.98 g/cm³ avec 20% d'argile traitée dans le ciment.

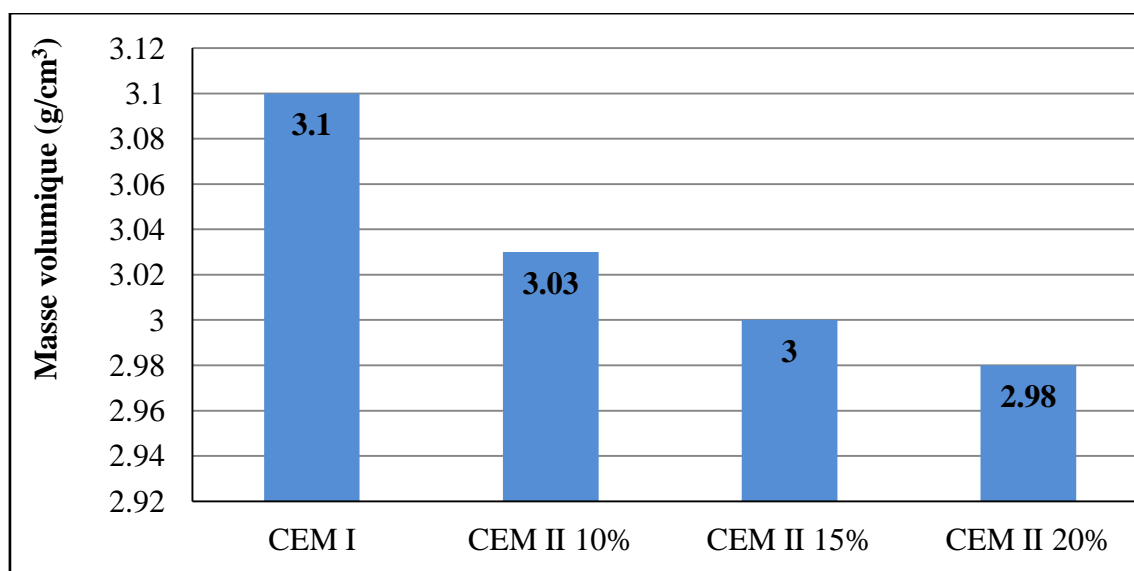


Fig. IV-24. Masses volumiques des différentes variantes de ciment.

II.1.3. Surface spécifique de Blaine (SSB) :

La surface spécifique de Blaine (SSB) caractérise la finesse d'un ciment. Elle présente la surface totale des grains (cm^2) dans un gramme (g) de matériau. On rappelle que le broyage séparé des matériaux a conduit à des SSB de **3250**, **3630** et **3750 cm^2/g** pour le clinker, l'argile brute et le gypse respectivement. Après son traitement à $700\text{ }^\circ\text{C}$ -5h, la finesse de l'argile a atteint **3870 cm^2/g** . Notre objectif a été d'arriver aux finesses qu'adoptent les cimenteries pour les ciments d'une part, et d'autre part d'écarter la dominance de pouzzolanité physique de l'argile calcinée, pour donner lieu à sa pouzzolanité chimique.

La finesse de mouture des quatre variantes de ciment, traduite par leur SSB a été mesurée à l'aide d'un Perméabilimètre de Blaine, dont les résultats sont rapportés sur la **figure IV-25**. On note ici, que du fait que l'argile calcinée a été plus fine que le clinker, la finesse des ciments a été en augmentation avec leur teneur en argile. Il est à signaler que la finesse d'un ciment reflète l'aptitude de ces grains à être entourés par la molécule d'eau. La manière par laquelle s'effectue ce mouillage influe directement sur la quantité d'eau de gâchage, le temps de prise et la chaleur d'hydratation, ce qui met en cause la résistance et la durabilité des mortiers et des bétons obtenus. Il est connu que ces propriétés évoluent avec la l'augmentation de la finesse [[SHO 90](#), [BOU 05](#)], ce qui met en évidence l'importance de cette grandeur.

Il est à noter que les valeurs de SSB qui s'obtiennent par la loi des mélanges sont : 3275, 3337, 3368 et 3399 cm^2/g pour les teneurs en argile de 0, 10, 15 et 20% respectivement. L'écart entre les résultats expérimentaux et ceux théoriques (07,56 %) reste dans les plages tolérables pour ce type de mesures.

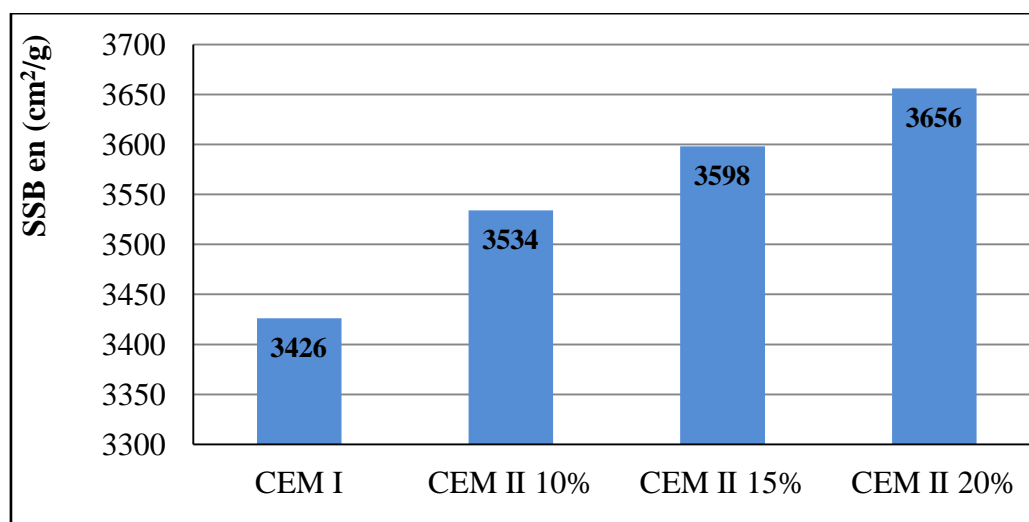


Fig. IV-25. SSB des différentes variantes de ciment.

II.2. PATES DE CIMENT :

II.2.1. Consistance normalisée :

L'essai de consistance normalisée (NF 196-3) d'une pâte caractérise sa fluidité. Pour conduire cet essai, des pâtes de ciment ont été confectionnées sur la base des quatre variantes de ciment. Les résultats obtenus sur la figure IV-26 montrent que la demande en eau, nécessaire pour avoir une consistance normalisée, augmente avec la teneur des ciments en argile calcinée. Deux facteurs sont simultanément à l'origine de ces constats : le pouvoir absorbant de l'argile et sa finesse.

Les argiles sont connues par leur pouvoir absorbant, après sa calcination, l'absorption de l'argile s'accroît. L'eau destinée principalement au mouillage des grains de ciment et donc leur hydratation, se trouve absorbée par les particules de l'argile calcinée. Cette situation a influé sur la maniabilité des pâtes confectionnées, pour atteindre la consistance visée il fallait ajouter de l'eau. La quantité additionnelle d'eau est de plus en plus importante, que la teneur des ciments en argile calcinée augmente. Quant à la finesse, elle exprime la surface à entourer par les molécules d'eau, l'augmentation de la finesse conduit à une surface à mouiller plus importante, d'où un rapport E/C plus élevé. La finesse de nos variantes a été en augmentation en fonction de leur teneur en argile calcinée, ce qui a abouti à une augmentation de la quantité d'eau à introduire [MAS 16]. Il est à noter que la variante CEM II-10% n'a nécessité que 3,08% de quantité d'eau additionnelle par rapport au témoin CEM I. Les valeurs de SSB choisies pour le clinker et l'argile calcinée ont favorisé la convergence des résultats de ce test. Ces résultats sont en accord avec ce que plusieurs auteurs ont rapporté, en exploitant d'autres pouzzolanes artificielles [FAN 99, TUR 05, SEM 06, ERD 07, NAC 09, BAH 13, GHI 14].

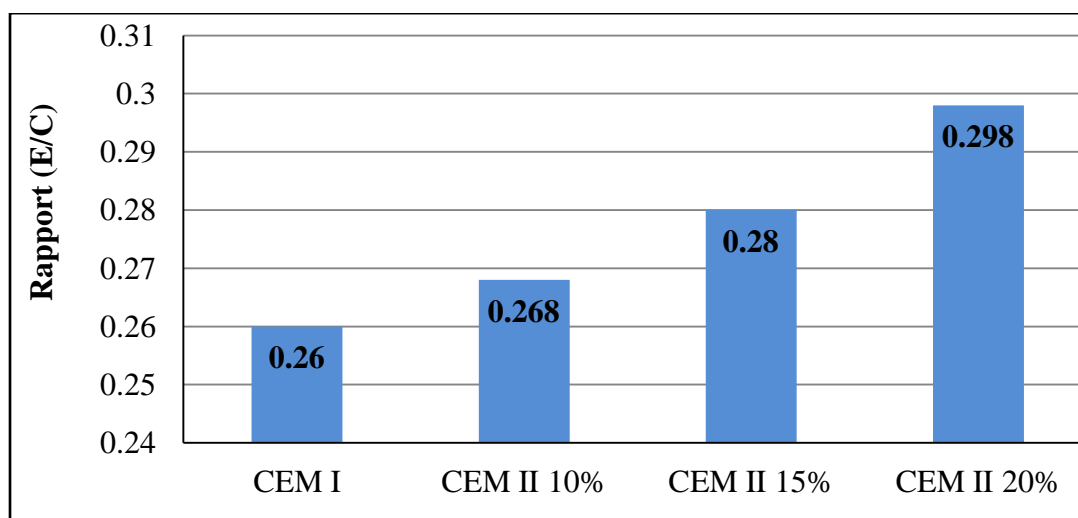


Fig. IV.26. Rapport E/C pour une consistance normale.

II.2.2. Le temps de prise :

Les constituants anhydres de ciment donnent naissance, en présence d'eau, à l'ettringite, aux C-S-H et à la Portlandite, ces hydrates forment un gel microcristallin qui est à l'origine du phénomène de prise. Les pâtes obtenues des quatre variantes de ciment ont été soumises à l'essai de temps de prise à l'aide de l'aiguille d'un appareil de Vicat numérique. Les résultats obtenus (Fig. IV.27), montrent que l'argile calcinée a fait augmenter les temps de prise par rapport au témoin sans ajout, d'une part. D'autre part, les temps de prise ont été en diminution avec l'augmentation de la teneur des ciments en argile calcinée. Pour la fin de prise, une diminution absolue a été constatée en augmentant le pourcentage de l'argile incorporée.

La prise du ciment commence avec la formation des premiers C-S-H suite à la précipitation des ions Ca^{2+} dans la solution, à partir des minéraux de clinker mis en contact avec l'eau. C'est le passage d'une phase plastique vers une phase plus durcie suite à l'augmentation de la viscosité du matériau (raidissement de la pâte). Elle est atteinte lorsque tous les grains de ciment anhydre, situés dans la surface, sont entourés par l'eau. La fin de prise signifie que des zones plus profondes ont été mouillées, voire hydratées. Ce processus de prise et de durcissement varie d'un ciment à l'autre, pour les ciments composés, comme c'est le cas, plusieurs paramètres peuvent le modifier, tels que : le rapport E/C, le manque en clinker, la finesse du liant et le pouvoir absorbant de l'ajout.

La pâte normalisée CEM II-10% a nécessité, pour son début de prise, 32 minutes de plus par rapport celle de référence CEM I. Ceci peut être attribué au rapport E/C qui est plus faible dans le témoin (0,26) par rapport à la variante contenant 10% d'argile calcinée (0,268). Selon

Arnaud et Mounanga [PER 08, PIE 03], un faible rapport E/C induit une concentration plus élevée de grains solides, ce qui réduit l'espace initial entre les particules de ciment et donc une forte connexion entre les premiers hydrates formés, d'où une cinétique d'hydratation plus rapide et un temps de prise plus faible (cas de CEM I). A cela s'ajoute l'effet de dilution (lié au manque des C_3S et des C_2S dans la solution) qui n'a pas permis au CEM II-10% de produire, dans la même période que le témoin, la même quantité des hydrates. Dans ce cas, l'argile calcinée a joué, selon Rackel [RAC 11], un rôle de retardateur de prise (+32 mn pour le début de prise et +22 mn pour sa fin) du fait que ses grains ne participent pas aux premières réactions d'hydratation. La finesse de l'argile et son pouvoir absorbant peuvent être aussi à l'origine de ce retard de prise, l'argile emprisonne l'eau ce qui gêne l'hydratation et retarde la prise.

Entre les variantes CEM II et contrairement à ce qui a été attendu, une baisse dans le temps de prise, avec l'augmentation de la teneur des ciments en ajout, a été constatée. Du fait que plusieurs facteurs peuvent être à l'origine de cette prise accélérée (la finesse des ciments, la teneur en ajout, le rapport E/C et le taux de clinker), comme c'est rapporté par d'autres auteurs [YIL 08, RAC 11], cet essai ne permet pas de justifier précisément ces résultats d'hydratation accélérée.

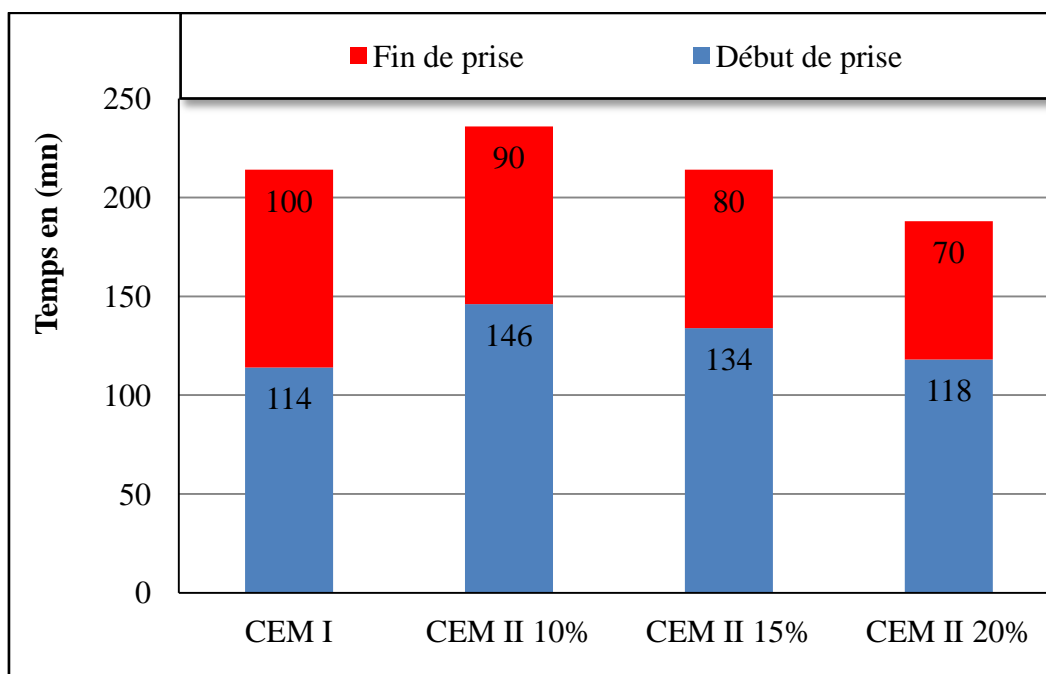


Fig. IV-27. Temps de début et fin de prise.

NB : La norme NF 197-1 décrit un temps minimal de 75 mn pour le début de prise du ciment de classe 32,5 et 60 mn pour celui de classe 42,5. Le temps de fin de prise n'est pas normalisé.

II.3. MORTIERS :

Les variantes de ciment, prescrites dans le tableau VI-10, ont été utilisées pour la confection des mortiers selon la norme NF 196-1. Pour toutes les variantes, les quantités de ciment, de sable normalisé et d'eau ont été 450 g, 1350 g et 225 g respectivement.

II.3.1. Affaissement :

Le fort pouvoir absorbant de l'argile calcinée a imposé l'augmentation du rapport E/C lors de la confection des pâtes de ciment. Or, les mortiers confectionnés selon la norme NF 196-1 ont été obtenus à partir des mêmes quantités d'eau pour toutes les variantes. Pour le même rapport E/C (de valeur 0,5) l'affaissement de toutes les variantes de mortier, à l'état frais, a été mesuré à l'aide d'un mini cône après 15 coups sur une table de secousse [LOU 12]. Les résultats rapportés sur la figure IV-28, montrent qu'avec la présence de l'argile calcinée dans le ciment, le mortier devient ferme et son affaissement diminue de 3,2 cm pour le témoin à 3 cm pour la variante contenant 10% d'ajout. Le mortier CEM II-20% a enregistré l'affaissement le plus faible avec 2,4 cm. Ceci peut être attribué, en plus de l'effet de dilution (manque de clinker), à la présence de l'ajout. Les grains de l'argile calcinée, et du fait de sa forte capacité d'absorption, ont pu emprisonner une partie de l'eau de gâchage ce qui a réduit la consistance et l'ouvrabilité des mortiers. Pour arriver à maintenir la même consistance pour ces variantes de mortier, deux solutions sont possibles [RAC 11] : soit on augmente la quantité d'eau dans les variantes de CEM II, soit on utilise un adjuvant superplastifiant.

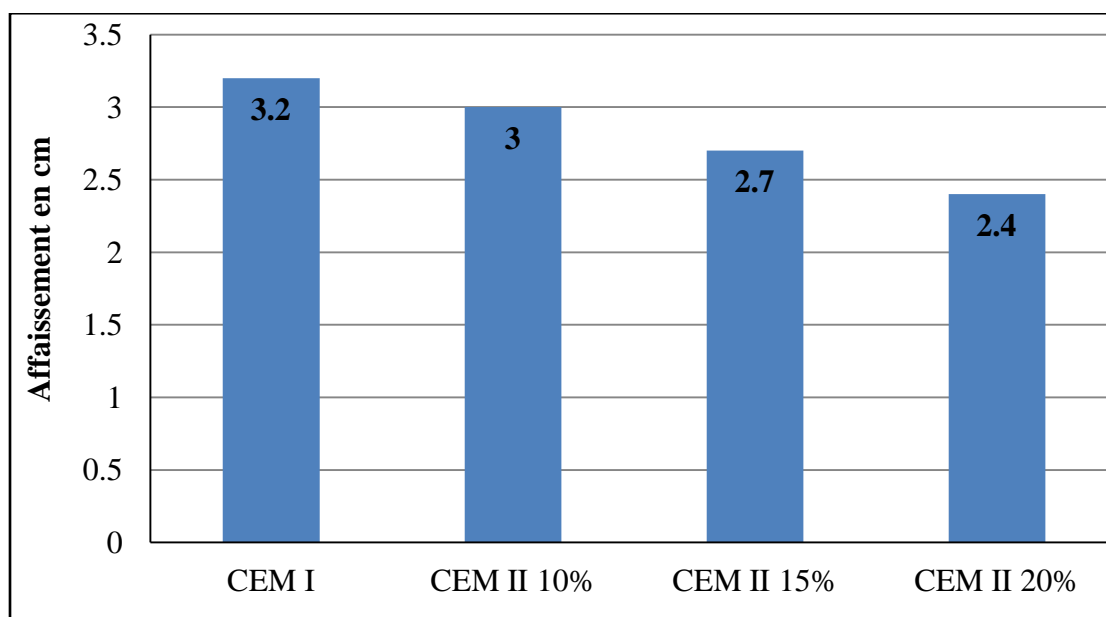


Fig. IV-28. Affaissements des mortiers obtenus à partir des différentes variantes de ciment.

II.3.2. Propriétés rhéologiques :

Afin de mieux comprendre ce comportement des variantes vis-à-vis de l’affaissement, un test rhéologique à l’état frais des mortiers normalisés (dés leur sortie du malaxeur) a été conduit. Pour cela, un rhéomètre à pale [SOU 14] a été utilisé dans le but d’estimer les viscosités plastiques des mortiers et leurs seuils de cisaillement. Les variantes de mortier ont subi également une évaluation de leurs ouvrabilités à travers la mesure des affaissements libres, évalués dès leurs sorties du malaxeur, en utilisant un mini cône de 15 cm de hauteur, et de diamètres supérieur et inférieur 10 et 5 cm respectivement. Les résultats rapportés sur la **figure IV-29b** confirment que l’affaissement des mortiers diminue avec l’augmentation de la teneur des ciments en ajout (de 5 cm pour CEM I à 1,5 cm pour CEM II-20%). En revanche, une augmentation dans le seuil de cisaillement a été enregistrée (de 19,7 Pa pour le CEM I jusqu’à 25,8 Pa pour le CEM II-20 %).

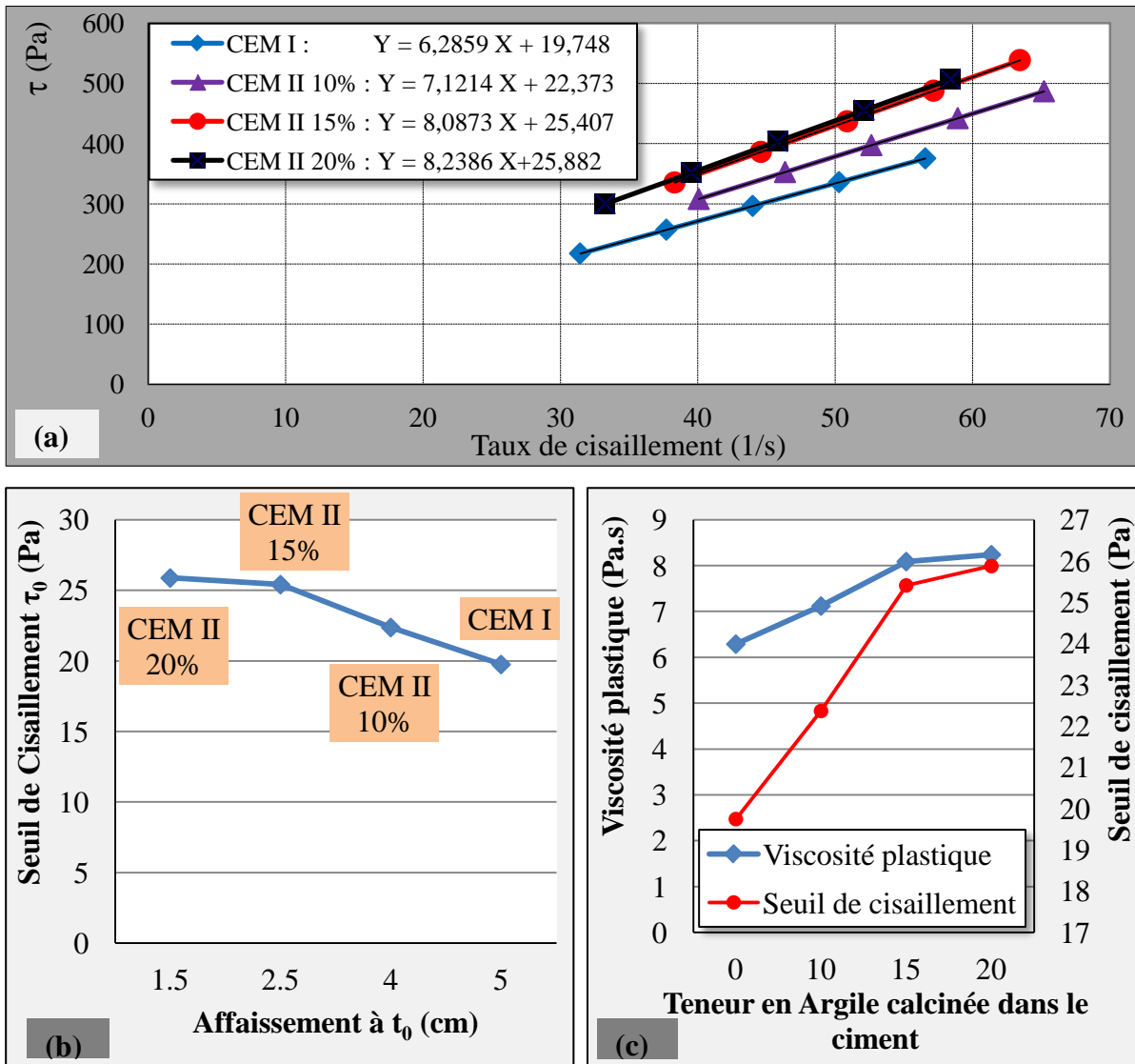


Fig. IV-29. Propriétés rhéologiques des variantes de mortier.

Du fait de son absorption, l'argile calcinée a modifié l'écoulement des mortiers en réduisant leur ouvrabilité ce qui a abouti à une élévation de la contrainte minimale de cisaillement. La même évolution a été remarquée sur la viscosité plastique des mortiers frais qui a passé de 6,28 pour le témoin (CEM I) à 8,23 (Pa.s) obtenue pour le mortier CEM II-20% (Fig. IV-29c). Comme le facteur de temps n'a pas d'influence dans cet essai (les mesures ont été prises dans un laps de temps identique pour toutes les variantes), on ne peut pas parler de raidissement et d'avancement d'hydratation, mais il s'agit plutôt d'un manque d'hydratation motivé par le manque en clinker et le pouvoir absorbant de l'argile.

Il est à conclure des rhéogrammes de la figure IV-29a, que les propriétés rhéologiques des mortiers ont été considérablement affectées par l'augmentation du taux de substitution de l'ajout dans le ciment. Ces changements d'écoulement sont, sans doute, attribués au pouvoir absorbant de l'argile calcinée, ce qui est en corrélation avec les résultats déjà évoqués.

II.3.3. Chaleur d'hydratation :

Suivant la norme NF 196-9 relative à la méthode de Langavant, l'essai de chaleur d'hydratation par calorimétrie semi adiabatique a été réalisé. Ce test nous a permis d'évaluer l'influence de chacune des teneurs d'argile calcinée dans le processus d'hydratation en mesurant, à chaque fois, le flux de chaleur dégagée. La présence de l'ajout affecte aussi la quantité de température dégagée dans les premières heures, suite aux réactions exothermiques d'hydratation (température d'hydratation).

La température d'hydratation, due aux réactions exothermiques, peut servir comme indicateur sur la vitesse d'hydratation des matériaux. Les ajouts pouzzolaniques, fortement fins et réactifs, affectent ce paramètre, soit en jouant le rôle d'accélérateur d'hydratation [ELH 11], soit à travers leur réaction pouzzolanique, ce qui augmente la température d'hydratation. Par ailleurs, une hydratation accélérée peut conduire à une augmentation dans la chaleur d'hydratation, ce qui influe défavorablement sur le comportement du mortier et ses propriétés de durabilité, en causant une augmentation de retrait et la création des microfissures. La diminution de la chaleur d'hydratation est considérée bénéfique pour les bétons, elle participe à la réduction de fissuration, notamment pour les ouvrages massifs et les ouvrages étanches.

Selon la figure IV-30 l'allure des courbes d'évolution de température est identique pour toutes les variantes. En fonction des variantes, le pic, correspond généralement à l'hydratation des C_3S et C_2S , change d'intensité. Ce pic est atteint au bout de 22 h ce qui donne une idée sur la vitesse d'hydratation de ces ciments. On rappelle ici que le clinker utilisé est sensé

d'avoir une faible chaleur d'hydratation du fait que son module alumino-ferrique (MAF) est inférieur à 2,5. La température d'hydratation maximale (43,13 °C) a été obtenue par la variante avec 20% d'argile calcinée, alors que celle minimale (41,17 °C) a été enregistrée pour la variante CEM II-15%. La température dégagée lors de l'hydratation du ciment CEM II-10% a été très proche de celle qu'a pu produire le témoin CEM I. Deux hypothèses peuvent exister :

La variante CEM II-20% contient la plus forte teneur en CaO libre provenant de l'argile due à sa calcination (La chaux libre peut combiner avec l'eau pour produire de la Portlandite, mais elle ne réagit pas avec la silice pour donner des C-S-H, tout comme la chaux libre que peut contenir le clinker, NF 197-1). Cette réaction exothermique présente une source supplémentaire de dégagement de température. D'autre part, et contrairement aux essais précédents (affaissement, temps de prise et consistance normalisée) où l'augmentation de la teneur en argile semblait jouer un rôle de retardateur d'hydratation dans les toutes premières heures, le cas ici s'avère complètement différent. La finesse plus élevée a été apparemment, un facteur qui a permis au CEM II-20%, après ces 22 h, d'avoir une hydratation plus accélérée conduisant à un accroissement dans la température d'hydratation. Par ailleurs, le CEM II-10%, contient moins de CaO libre, il est moins fin et il contient plus de clinker ce qui lui a permis de réduire sa température d'hydratation. A ce stade, il semble difficile de justifier précisément la faible température d'hydratation pour le CEM II-15%, les résultats qui suivent, notamment les résistances à jeune âge, peuvent donner plus d'informations.

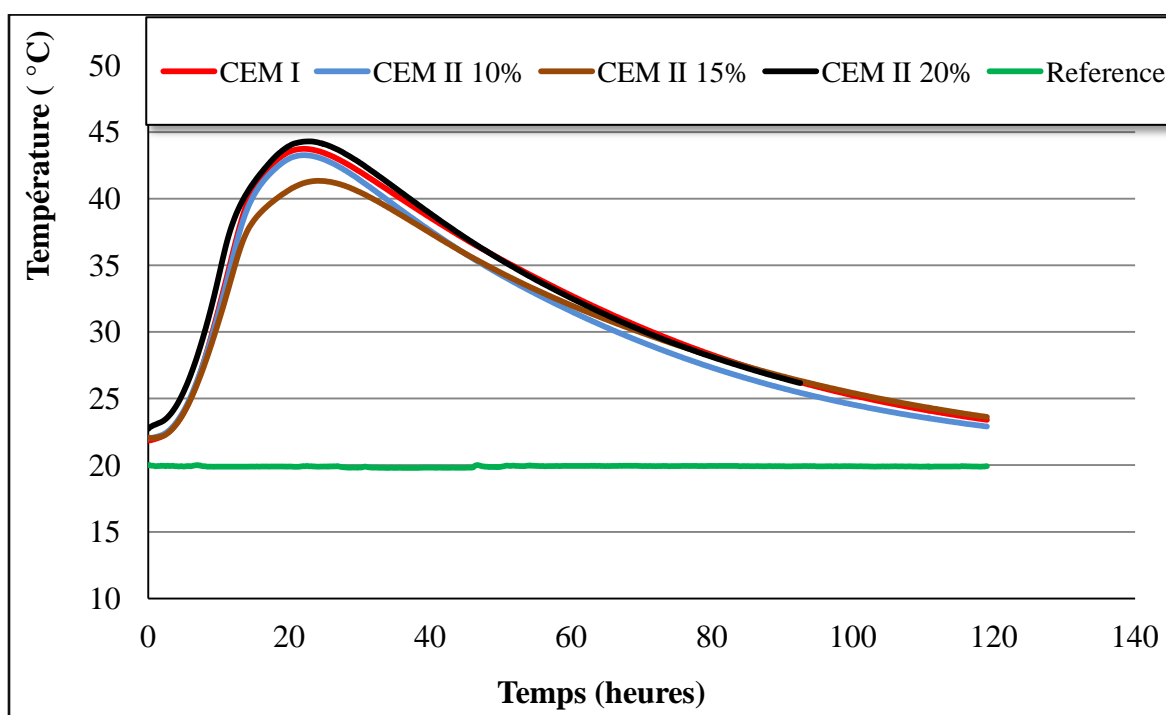


Fig. IV-30. Evolution de la température au cours d'hydratation.

En termes de chaleur d'hydratation, la figure IV-31 montre qu'au bout de 5 jours, les variantes ont réussi à atteindre leurs pics (217 à 234 j/g). Il est à noter que la chaleur dégagée lors de la première heure après le malaxage des différentes variantes, n'est pas incluse dans ces résultats, du fait que l'acquisition n'a débuté qu'après une heure. Lors de la période dormante, et juste avant le début de prise, la chaleur d'hydratation a été en augmentation avec la teneur en ajout. Ceci est probablement dû à la teneur des variantes en CaO libre, qui dégage 1150 j/g lors de sa transformation en Portlandite [MAR 07], (Le ciment Portland ordinaire dégage entre 375 et 525 j/g lors de son hydratation). Après 5 jours d'hydratation, les ciments CEM II-10 et 15% ont pu réduire la chaleur d'hydratation par rapport au CEM I, alors que celui de la variante CEM II-20% a dégagé la plus grande quantité de chaleur lors de son hydratation. Pour cette période de 5 jours, il n'est pas lieu de parler d'une activité pouzzolanique de l'ajout, car il est moyennement actif, moyennement fin et la réaction pouzzolanique, liée à ces deux paramètres, ne peut se manifester qu'après quelques jours [FAB 07, GHI 14]. Cela signifie que toute la chaleur dégagée est due, seulement, à la réaction d'hydratation du ciment. Toutes fois, et en plus de l'effet indésirable de la chaux libre qu'apporte l'argile calcinée, l'augmentation de la finesse et le manque en clinker peuvent être à l'origine d'une accélération d'hydratation notamment pour le CEM II-20%, ce qui a abouti à l'augmentation de sa chaleur d'hydratation. En l'absence de ces facteurs, une chaleur moins importante a été enregistrée pour le témoin et le CEM II-10%. Il semblait que la variante CEM II-10% a été la plus performante. Elle a eu la même température d'hydratation que le témoin, tandis qu'elle a pu réduire la chaleur d'hydratation. Des résultats similaires ont été rapportés par [FRI 00a, TUR 05, GHI 14] en travaillant sur d'autres pouzzolanes naturelles et artificielles.

Remarque :

Dans le but d'avoir une corrélation entre les résultats obtenus à l'état frais des mortiers, nous pensons que l'argile a joué un rôle totalement différent : il s'agit d'un retardateur d'hydratation en début de réaction, et d'un accélérateur d'hydratation après quelques heures.

A cause de son pouvoir absorbant très élevé et sa finesse un peu plus importante que celle de clinker, l'argile emprisonne les molécules d'eau et les empêche d'entrer en réaction avec les grains réactifs de clinker. Dans les variantes de mortier contenant la même quantité d'eau

(225g), l'augmentation de la teneur en argile gêne de plus en plus le déclenchement des réactions, d'où, l'argile est considérée comme un retardateur d'hydratation.

Après un certain temps (quelques heures), l'eau pénètre les pores capillaires entre les grains d'argile pour arriver aux grains anhydres de clinker. Plus le ciment contient d'argile, plus il a d'eau absorbée, la libération de cette eau va permettre à la finesse des ciments (qui augmente avec leur teneur en argile) de jouer son rôle d'accélérateur d'hydratation.

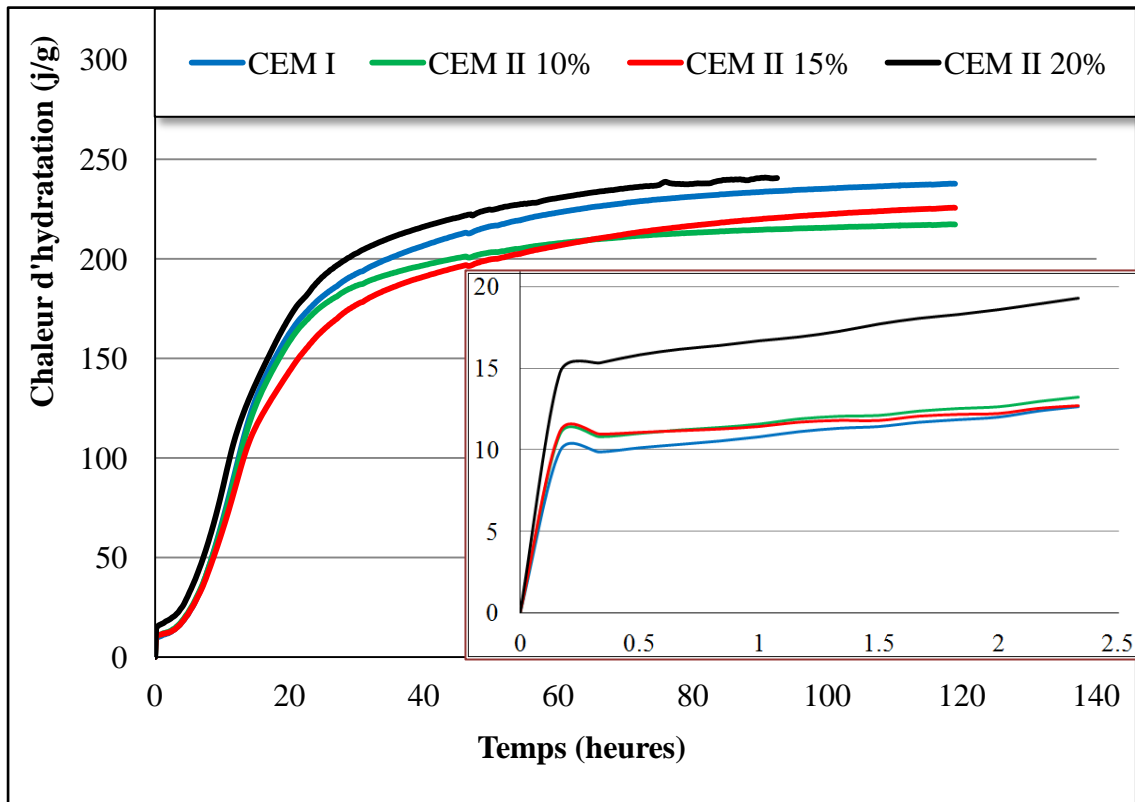


Fig. IV-31. Evolution de la chaleur d'hydratation.

II.3.4. Résistances mécaniques :

L'utilisation des ajouts à caractère pouzzolanique présente une solution efficace et très répondeuse pour l'amélioration des performances mécaniques des mortiers et bétons. Ce pouvoir bénéfique attribué à ce type d'ajout, n'est en réalité que le résultat de leurs propriétés physiques, chimiques et microstructurales. C'est ce qu'on peut facilement tirer à partir des différentes recherches conduites sur plusieurs ajouts ayant des activités pouzzolaniques plus ou moins variables : [OUY 11, CHR 05, ANI 04, ABD 05, CHA 06, CHI 04].

Pour toucher à ce point, des éprouvettes de mortier ont été confectionnées à partir des différentes variantes de ciment selon la norme NF 196-1. L'évolution des résistances mécaniques à la flexion et à la compression a été suivie pour 2, 7, 28 et 90 jours, après

conservation des éprouvettes dans l'eau sous une température ambiante. Les valeurs retenues ont été les moyennes des 3 pour la flexion et 6 pour la compression.

Les résultats obtenus sur la [figure IV-32](#) montrent que le CEM II-10% a eu une résistance à la flexion supérieure (de 16,41%) à celle du témoin. La résistance a été en diminution avec l'augmentation de la teneur en ajout, le CEM II-20% n'a eu que 93,65% de la résistance du témoin. L'avancement d'hydratation (lié à la teneur en clinker) et l'effet de remplissage (lié à la finesse des liants) demeurent les facteurs déterminants pour ces résultats.

A partir du 7^{ème} jour, on peut constater que la variante CEM II-10% a abouti à la meilleure résistance en flexion. Ce qui peut s'expliquer par le fait que cette variante, en plus de l'effet de remplissage causé surtout par la finesse de l'ajout, elle a pu produire un peu plus d'hydrates, responsables à cette résistance. Cette hypothèse doit être confirmée par un suivi de l'évolution des hydrates C-S-H et $\text{Ca}(\text{OH})_2$. A partir de ceci, on peut déduire que ces hydrates ont été en diminution pour les variantes CEM II-15 et 20 %, car l'argile calcinée n'a pas réussi à combler le manque en clinker, fournisseur des silicates C_3S et C_2S nécessaires pour toute réaction produisant les C-S-H [BAH 13].

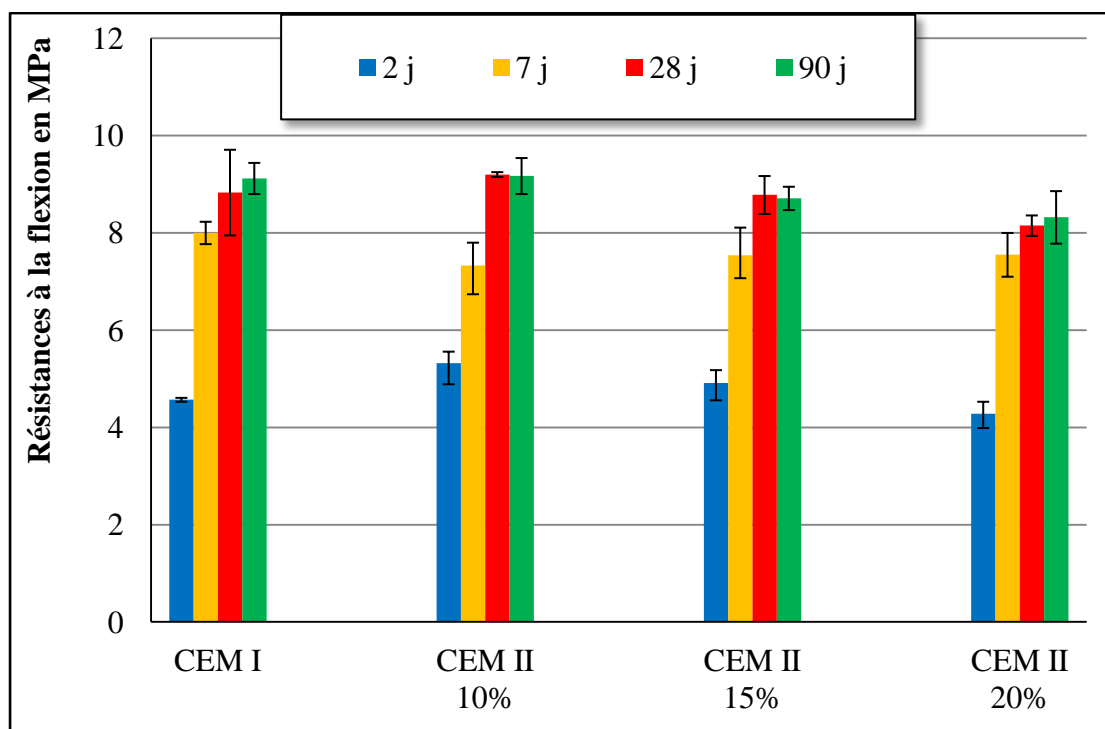


Fig. IV-32. Résistances mécaniques à la flexion.

Pour la résistance à la compression, ([Fig. IV-33](#)), les résultats obtenus à 2 et 7 jours ont été en faveur des variantes avec 10 et 15% d'ajout (plus fines que le témoin) à cause de l'effet de

remplissage favorable pour l'hydratation de ciment. L'hydratation du CEM II-20% n'a pas bien avancé, il semble que l'argile calcinée dans cette variante n'a pas pu compenser le manque en clinker dans son ciment.

A partir du 28^{ème} jour, le mortier témoin CEM I a présenté des résistances (41,47 et 44,39 MPa) qui n'ont été inférieures qu'à celles de CEM II-10% (41,6 et 44,73 MPa). En remplaçons 10% du clinker par l'argile calcinée à 700 °C-5h, nous avons pu avoir un ciment ayant une résistance mécanique à la compression à 28 et 90 j comparable à celle obtenue pour le ciment sans ajout. Ce gain de résistance est lié, sans doute, aux caractéristiques physiques (finesse), microstructurales (phyllosilicates) et chimiques (activité pouzzolanique) de l'ajout.

Pour les variantes avec 15 et 20% d'ajout, et à partir du 28^{ème} jours, les résistances obtenues ont été plus faibles que les précédentes. Malgré leurs finesses plus importantes, le déficit des ciments de ces 2 variantes en clinker (C_3S et C_2S) a conduit à une faible hydratation et une production limitée des C-S-H (responsables de résistance). L'argile calcinée contenue dans ces ciments, malgré son caractère pouzzolanique, n'a pas pu remplacer ce manque par la production des nouveaux C-S-H (de synthèse), ce qui reste, par ailleurs, lié à plusieurs facteurs (degré d'activité de l'ajout, finesse, taux de CH issue de l'hydratation de ciment,...).

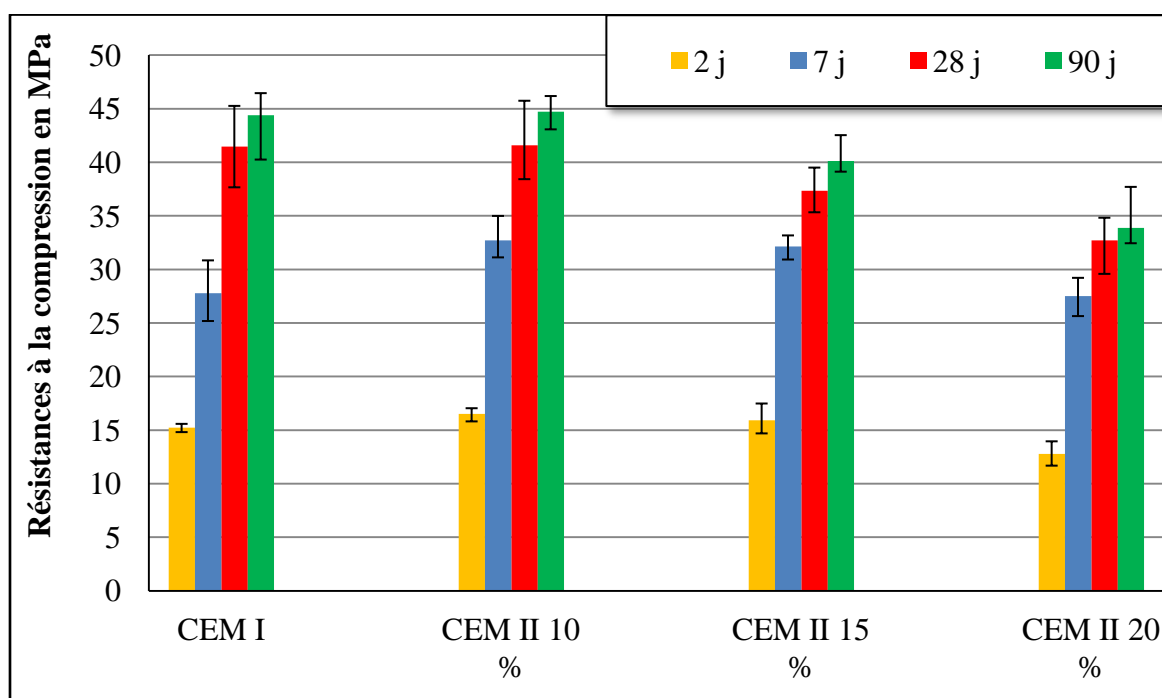


Fig. IV-33. Résistances mécaniques à la compression.

II.3.5. Evolution des hydrates :

L'évolution des résistances, remarquée sur la figure IV-33, est liée à la teneur des variantes en hydrates responsables sur la résistance. A cette fin, nous avons utilisé l'analyse thermique ATG pour évaluer l'évolution des hydrates à 2, 7 et 28 jours (Fig. IV-34).

L'essai s'est effectué sur les poudres des variantes de mortier durci, la teneur des variantes en eau relative aux C-S-H et Ca(OH)_2 a été proportionnellement déduite des pertes de masse enregistrées dans les plages de température (100 – 225 °C) et (400 – 600 °C) respectivement, dont les résultats sont rapportés sur les figures IV-35 et IV-36 respectivement.

La teneur en C-S-H de la variante CEM I a été la plus grande à 2 et 7 jours, alors que les résistances obtenues ont été en faveur des variantes contenant 10 et 15% d'ajouts. Donc, les résistances obtenues à jeune âge pour ces variantes n'ont été qu'un résultat de la finesse (3534 et 3598 cm^2/g) qui a réduit le nombre et la taille des pores par rapport à la variante sans ajout (3426 cm^2/g). Quant à la variante CEM II 20%, malgré sa finesse (3656 cm^2/g), avec seulement 75% de clinker, le ciment de cette variante n'a pas pu produire une quantité suffisante des C-S-H qui peut lui confère une résistance plus importante à jeune âge.

A long terme, la quantité de C-S-H est devenue plus importante dans le CEM II-10% ce qui peut s'expliquer par l'effet pouzzolanique de l'ajout que contienne cette variante [PER 98, SEO 10]. La forte teneur en argile calcinée dans les variantes CEM II-15 et 20 % n'a pas été favorable en matière de production des C-S-H. Notons que pour toutes les variantes, la quantité des C-S-H a évolué entre 7 et 28 jours d'une façon plus importante que celle entre 2 et 7 jours. Ces résultats confirment ceux obtenus pour les résistances mécaniques du fait que la teneur en C-S-H, diminue en augmentant la quantité de l'ajout dans le ciment.

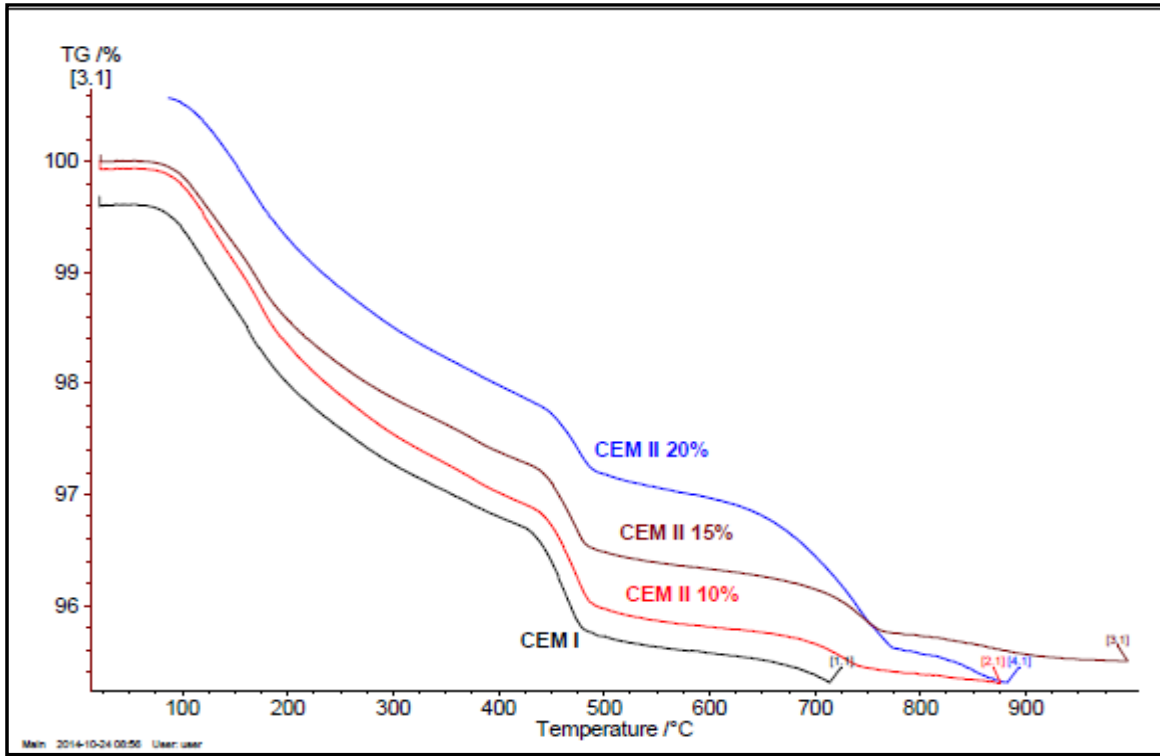


Fig. IV-34. Analyses thermogravimétriques des poudres de mortier durci.

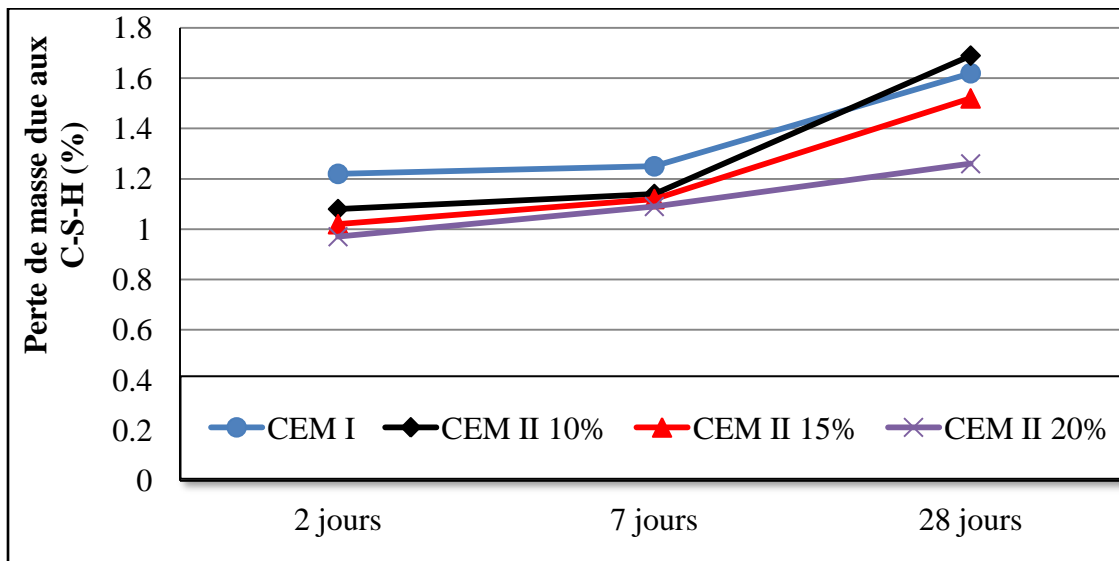


Fig. IV-35. Evolution de la perte de masse relative aux C-S-H, mesurée par ATG.

La figure IV-36 donne l'évolution de la quantité d'eau relative à la Portlandite dans les différentes variantes avec le temps. Pour toutes les périodes, la quantité de CH est liée à la capacité du ciment à s'hydrater et à l'effet pouzzolanique de l'ajout [FRI 02], mais aussi à la présence de la chaux libre dans le ciment. La teneur des mortiers en CH est en augmentation avec le temps de cure, ce qui est attribué à l'avancement de l'hydratation. A 28j, le CEM I a produit la quantité la plus importante en CH (1,23%), contrairement au CEM II-20% (1,03%).

La présence de l'ajout a réduit la quantité de la Portlandite. Ceci est probablement dû, soit à une hydratation incomplète (cas de CEM II-20 %), soit à sa consommation par réaction pouzzolanique (cas de CEM II-10%, justifié par sa teneur importante en C-S-H). Ces hypothèses doivent être étudiées d'une manière plus profonde.

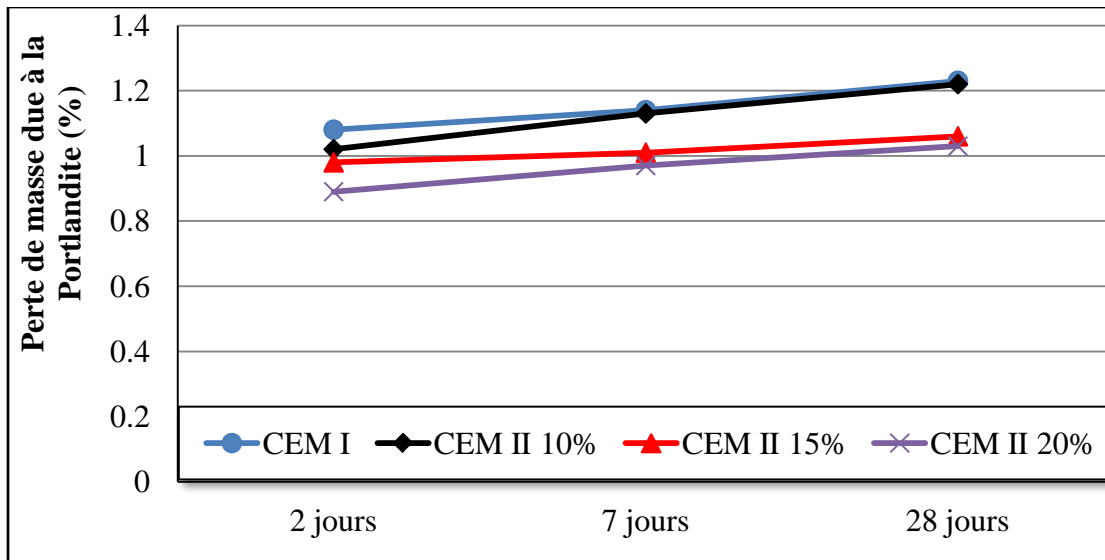


Fig. IV-36. Evolution de la perte de masse relative à $\text{Ca}(\text{OH})_2$, mesurée par ATG.

II.3.5.1. Degré d'hydratation :

Expérimentalement, le degré d'hydratation se détermine :

- Soit à partir de la quantité de ciment ayant ou n'ayant pas réagi à l'instant t. On parle alors de méthode directe.
- Soit à partir du suivi de l'évolution d'une propriété commune aux différentes réactions d'hydratation (exotherme, accroissement de la quantité d'eau liée...etc.). Ces méthodes sont dites indirectes [PIE 03].

Pour le calculer, plusieurs techniques ont été proposées dans la littérature : [PIE 03, MAR 07, MAT 10, AKL 11]. Dans ce travail, le degré d'hydratation est calculé selon la formule proposée par [AME 09], où :

$$\alpha(t)(\%) = \frac{m_{el}(t)}{W_{el}(\infty).m_c} \quad (\text{IV-11})$$

Avec :

- $m_{el} = (\Delta m_{(100 \text{ à } 1000^\circ\text{C})}(t)) - (\Delta m_{(600 \text{ à } 1000^\circ\text{C})}(t)) + dm_{(100 \text{ à } 1000^\circ\text{C})}(t) - m_c \cdot \text{PAF}$

Où : Δ_m sont les pertes de masses enregistrées par ATG dans les plages de températures correspondantes à l'instant (t). La perte de masse d_m est relative à la courbe de référence.

- W_{el} : proportion massique d'eau nécessaire pour l'hydratation complète (à 100%) du ciment (en g/ g de ciment) déduit de la formule de Bogue :

$$W_{el} = \left[\frac{(C3S * 0,24) + (C2S * 0,21) + (C3A * 0,4) + (C4AF * 0,37)}{100} \right]$$

- m_c : masse de ciment incluse dans l'échantillon (en g). $m_c = \frac{m_{\text{échantillon}}}{\left(1 + \frac{E}{C} + \frac{S}{C}\right)(1 + PAF)}$

Où : PAF est la perte au feu du ciment à 1000 °C, E/C est le rapport eau – ciment et S/C est celui de sable – ciment.

Les résultats obtenus sur le **tableau IV-12**, relatifs aux degrés d'hydratation $\alpha_i(t)$ sont obtenus à partir de l'équation (IV-11) pour les quatre variantes après 2, 7 et 28 jours de durcissement dans l'eau. Les pertes de masse sont déduites directement à partir de l'analyse thermogravimétrique (la perte entre 0 et 100 °C n'a pas été prise en considération du fait qu'elle présente la teneur en eau évaporable non liée). Pour toutes les variantes, le degré d'hydratation a été en augmentation avec le temps de cure. Ces résultats montrent aussi, que le degré d'hydratation pour toutes les variantes a été inférieur à 100%, ce qui peut s'interpréter par le fait que l'hydratation ne peut être complète que théoriquement [WIL 97, PIE 03], et que plusieurs facteurs, selon [MAT 10], affectent le degré d'hydratation, tels que la finesse, la température de cure, le rapport E/C,...etc.

Tableau IV-12. Degré d'hydratation (en %) des différentes variantes de mortier à 2, 7 et 28 j.

Variantes	CEM I (témoin)	CEM II 10%	CEM II 15%	CEM II 20%
2 j	49,14	48,64	43,11	38,97
7 j	53,56	50,22	42,69	41,46
28 j	64,71	66,25	62,78	58,56

A partir de ces résultats et pour la plus parts des cas, le degré d'hydratation est en diminution en fonction de la présence et la teneur en ajout. L'hydratation du ciment contenant

10% d'argile calcinée a été meilleure que celle de ciment témoin CEM I à 28 jours. A jeune âge (2 et 7 j), l'hydratation la plus avancée a été enregistrée par le ciment témoin.

A 2 jours de durcissement, le résultat obtenu pour le ciment témoin est probablement dû à une meilleure défloculation des grains de ciment, qui a été plus importante que les autres variantes du fait de sa teneur en clinker, ce qui a conduit à une meilleure hydratation justifiée par une meilleure surface de contact entre l'eau et le ciment. La présence de l'argile calcinée dans le mélange et l'augmentation de son taux a causé un ralentissement dans le processus d'hydratation. L'ajout qui absorbe l'eau destinée à l'hydratation, a rendu la diffusion plus difficile, ce qui a diminué la surface de contact ciment-eau, d'où, l'hydratation est de plus en plus ralentie [AME 09].

Les mesures prises à 28 jours montrent qu'uniquement la variante CEM II-10% qui a pu avoir une hydratation légèrement supérieure à celle du témoin. Ces résultats peuvent être attribués à la teneur des variantes en clinker (premier responsable d'hydratation) et en argile calcinée. Les ciments ont utilisé l'eau en hydratation en fonction de leurs teneurs en clinker et en ajout capable de produire des nouveaux C-S-H par réaction pouzzolanique. Ces résultats sont en extrême concordance avec la teneur des variantes en C-S-H mesurée par ATG, mais aussi avec les résistances obtenues à 28 jours.

Au vue de ces degrés d'hydratation, on peut conclure que les résistances obtenues à jeune âge (2j), notamment pour les variantes avec ajout, ne sont pas dues à une meilleure hydratation, mais plutôt à un effet de remplissage. La figure IV-37 montre que la relation entre le développement de la résistance à la compression et le degré d'hydratation, pour le CEM II-10% et le témoin, est quasi linéaire, ce qui a été déjà rapporté par [MAT 10]. Pour les 2 autres variantes, le degré d'hydratation est inférieur, la résistance et la quantité des C-S-H sont en dessous, donc les teneurs de 15 et 20-% ne semblent pas bénéfiques.

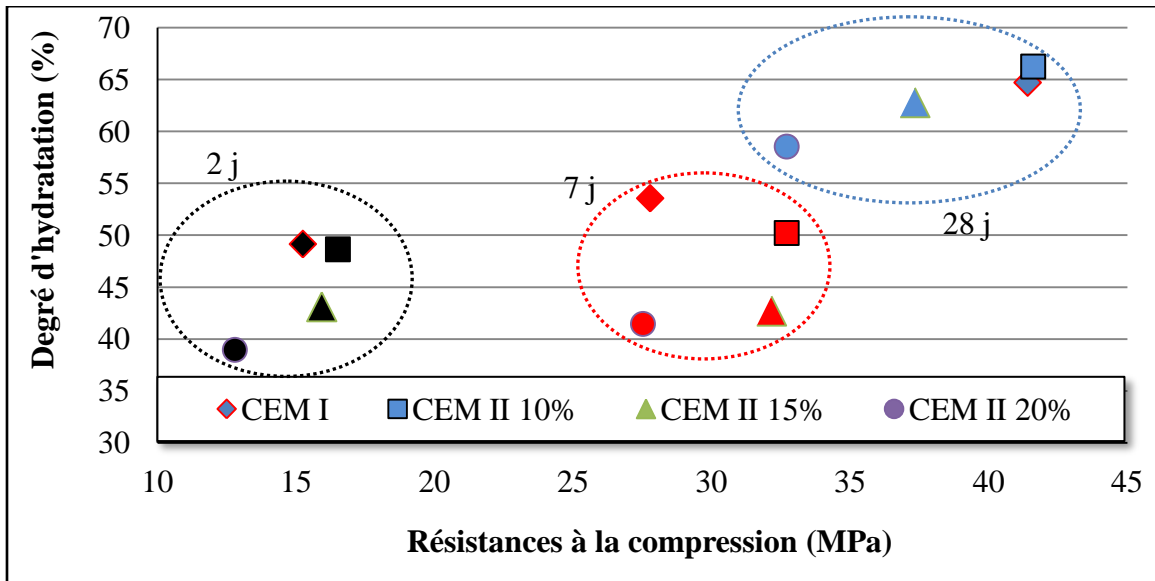


Fig. IV-37. Relation entre les résistances à la compression et les degrés d'hydratation correspondants à 2, 7 et 28 jours.

II.3.5.2. Evaluation de la quantité de Portlandite :

Le degré d'hydratation est un rapport qui permet d'évaluer l'avancement d'hydratation, mais la quantification des hydrates formés est la méthode qui la mesure. Cette quantification à travers l'évaluation de la perte de masse relative à l'eau liée aux hydrates par ATG, reste approximative, il sera plus judicieux d'arriver à calculer réellement la quantité de ces hydrates. En réalité, le calcul de la quantité des C-S-H est très difficile, à cause de la stœchiométrie de ce gel qui reste variable d'un auteur à l'autre. Contrairement à celle de la Portlandite qui n'est que le résultat de la combinaison entre la chaux vive et l'eau.

L'analyse thermogravimétrique a été utilisée pour déduire la teneur massique des mortiers en Portlandite. L'évaluation de la Portlandite résiduelle nous permettra de déduire celle consommée par l'ajout dans sa réaction pouzzolanique, en fonction du degré d'hydratation. Pour cette raison, il existe beaucoup d'expressions qui permettent de calculer la masse de la Portlandite (en gramme/gramme de ciment) à l'issue de l'hydratation [GAR 95, AKL 11], ou encore celle fixée par réaction pouzzolanique [PAY 03, SOR 13]. Dans ce travail, nous avons utilisé l'équation (IV-12) [PIE 03] pour calculer la teneur des mortiers à 2, 7 et 28 jours en Portlandite.

$$m_{CH} = \frac{\Delta m_{(400 \text{ à } 600 \text{ } ^\circ\text{C})} + dm_{(400 \text{ à } 600 \text{ } ^\circ\text{C})}}{m_c} \cdot \frac{M_{CH}}{M_H} \quad (\text{IV-12})$$

Avec :

- Δ_m est la perte de masse enregistrée par ATG dans la plage de température (400 – 600 °C) à l’instant (t). La perte de masse d_m est relative à la courbe de référence.
- M_{CH} : La masse molaire de la Portlandite (74 g/mol).
- M_H : La masse molaire de l’eau (18 g/mol).
- m_c : masse de ciment incluse de l’échantillon (en g). $m_c = \frac{m_{\text{échantillon}}}{\left(1 + \frac{E}{C} + \frac{S}{C}\right)(1 + PAF)}$

Tableau IV-13. Evolution des quantités de Portlandite (g/g de ciment) dans les variantes de mortier avec le temps.

	CEM I (témoin)	CEM II 10 %	CEM II 15 %	CEM II 20 %
2 jours	0,0911	0,974	0,1006	0,0615
7 jours	0,1322	0,1408	0,1438	0,1130
28 jours	0,2404	0.2356	0.2473	0.2297

Les résultats rapportés sur le **tableau IV-13**, montrent que la quantité de Portlandite résiduelle est en augmentation avec le temps, ceci est dû à l’avancement de l’hydratation dans tous les ciments avec le temps de cure. A jeune âge, les ciments contenant 10 et 15% d’ajout ont pu produire plus de Portlandite que le témoin. En l’absence de l’activité pouzzolanique pour ces échéances, ces résultats ne reflètent que les taux d’avancement d’hydratation dans les ciments.

Après 28 jours de cure, 24,04% de la masse du ciment utilisé dans le mortier témoin a été transformée en Portlandite, alors que le CEM II-10% n’a produit que 23,56%. Les résultats trouvés en matière de résistance, de degré d’hydratation et de teneur en C-S-H mesurée par la quantité relative d’eau liée, ont été en faveur de cette variante. Pour ceci, cette baisse en quantité de Portlandite ne peut être attribuée qu’à l’effet pouzzolanique qui a permis à l’ajout de fixer une quantité de chaux éteinte par réaction pouzzolanique. Par ailleurs, le taux de Portlandite, un peu élevé, enregistré pour le CEM II-15% peut être attribué à la forte teneur en ajout qui a empêché le déclenchement de la réaction pouzzolanique, et à la partie de CH en provenance de la réaction Chaux libre-eau. Pour le CEM II-20%, la faible quantité de Portlandite obtenue justifie le degré d’hydratation calculé pour cette variante, ce qui confirme que l’hydratation dans cette variante n’a pas été bien avancée, d’où une production modérée des hydrates. Il est à noter que la Portlandite issue de la réaction entre la chaux vive de l’argile

(du fait de sa décarbonatation après calcination) et l'eau, n'a pas été prise en considération dans cette partie.

II.3.6. Module élastique dynamique :

Les éprouvettes $4*4*16 \text{ cm}^3$ des différentes variantes durcies à 28 jours ont subi ce test qui nous a permis de déduire leurs modules dynamiques, dans la mesure où ce paramètre peut servir comme indicateur sur leurs comportements vis-à-vis des sollicitations dynamiques. Dans la littérature, beaucoup de chercheurs ont fait recours à ce module pour mieux appréhender le comportement dynamique de leurs matériaux [ZEL 99, OUS 12, AND 13].

Les résultats obtenus sur la figure IV-38 montrent que la valeur du module élastique dynamique E_d est en diminution avec l'augmentation de la teneur en ajout (argile calcinée). L'allure de la variation de ce module en fonction de la teneur en ajout peut conduire à penser que l'argile calcinée a modifié la microstructure des mortiers de telle façon que la pénétration des ondes soit plus lente, ce qui diminue la fréquence de résonance, d'où une baisse de E_d .

En réalité, la propagation des ondes est liée à plusieurs paramètres, tels que la nature des mélanges, les propriétés des matériaux (masse de l'éprouvette, masses volumiques des constituants...etc.), la porosité et les caractéristiques de la zone de transition inter faciale [AGH 14]. Comme le montre la formule III-8, le module dynamique E_d est lié à la masse de l'éprouvette et sa fréquence en résonance. De ceci, on peut attribuer la variation des valeurs de E_d en fonction des (%) de l'ajout, à la diminution dans les poids des éprouvettes avec l'augmentation de la teneur en ajout, vu la différence de densité entre le clinker et l'ajout, mais aussi à la porosité qu'a produit l'ajout dans le squelette cimentaire. Ce facteur, qui doit être confirmé par l'étude de la porosité, peut conduire, selon [AGH 14] à une évolution de la structure poreuse avec l'augmentation de l'ajout, ce qui mène à une propagation d'onde plus lente, traduite par une diminution dans la fréquence de résonance et le module E_d .

En termes de rigidité, le module dynamique a la même tendance que les résistances mécaniques, ce qui nous mène à conclure que : plus le mortier est résistant, plus son module dynamique augmente. Les grains d'argile qui n'ont pas participé dans la réaction pouzzolanique ont affecté les caractéristiques mécaniques des mortiers dont l'abaissement a été proportionnel à l'excès en ajout dans les ciments.

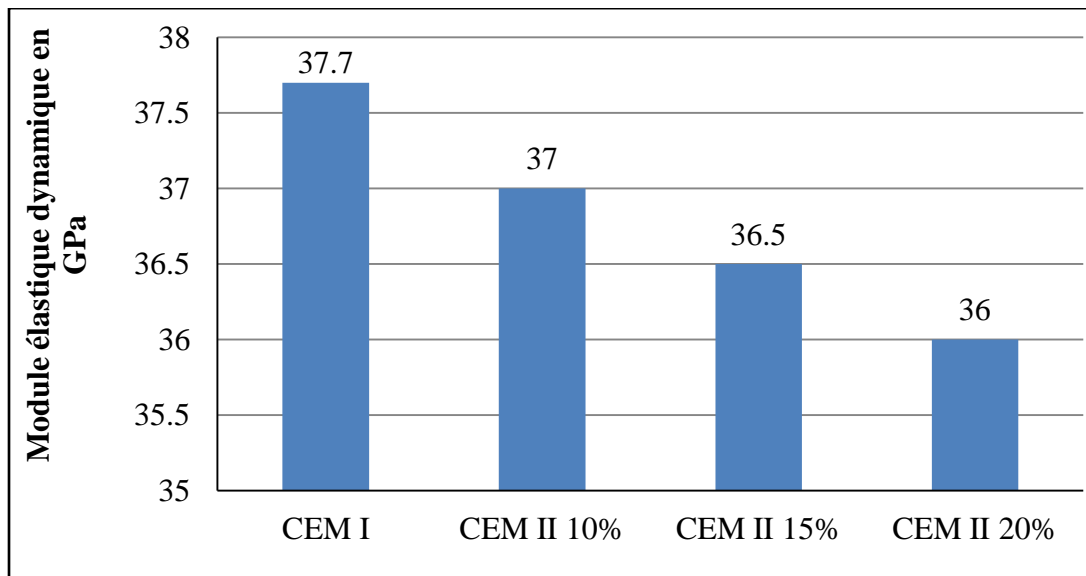


Fig. IV-38. Module élastique dynamique.

Ces hypothèses menant à ce que l'ajout a eu un rôle défavorable dans l'évolution du module élastique dynamique, ne peuvent en aucun cas, négliger les effets pouzzolaniques de l'ajout (effet physique de remplissage et effet chimique de réaction pouzzolanique) qui peuvent conduire à un raffinement des pores par ses fines ou par le gel constitué des nouveaux C-S-H [NGU 13]. On note ici, que l'écart entre E_d du mortier témoin et celui de la variante CEM II 20-% n'a été que 04,51%.

II.3.7. Gonflement :

L'essai de gonflement s'est effectué sur les éprouvettes de mortier $4*4*16 \text{ cm}^3$ des différentes variantes conservées dans l'eau (non renouvelée), comme l'indique la norme EN P15-433, pour différentes périodes. Les résultats obtenus pour ce test (Fig. IV-39) expriment une augmentation de volume traduite par un allongement dans les éprouvettes, en évolution absolue avec l'augmentation de la teneur en ajout et le temps.

Pour le mortier témoin, plusieurs composants peuvent être à l'origine de son gonflement : la chaux, la magnésie [DRE 98], l'ettringite [DOU 05] et l'évolution de son hydratation dans le temps ce qui donne naissance à des cristaux de Portlandite provoquant une augmentation de volume. Cette augmentation qui a été de l'ordre de 0,003% à 4 j, n'a atteint que 0,018% au bout de 90 j. L'effet de l'incorporation de l'argile calcinée dans le ciment sur le phénomène de gonflement est évident selon la figure IV-39. Le gonflement a été en augmentation avec la teneur en argile et le temps, tout comme ce qui a été trouvé pour le Métakaolin dans les

travaux de Khatib [KHA 08]. Au bout de 90 j, le CEM II-20% a eu une variation dimensionnelle de l'ordre de 0,043%, soit 2,5 fois plus importante que celle du témoin.

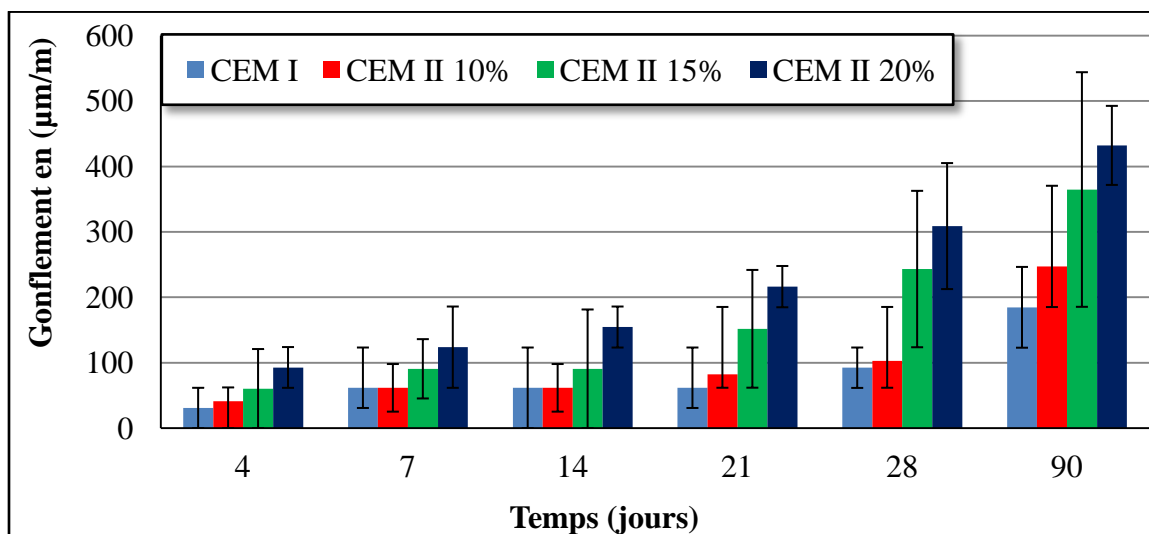


Fig. IV-39. Evolution du gonflement des variantes de mortier avec le temps.

Dans la structure argileuse, l'eau modifie les interactions cation-surface argileuse en créant des interactions entre cation ou surface chargée et les molécules d'eau, ce qui affecte la capacité de certaines argiles à s'hydrater. En fonction de cette capacité l'eau modifie, en cours d'hydratation, les charges présentes dans la microstructure d'argile (sur les feuillets et les cations) d'une manière qui varie selon le cation compensateur et son énergie d'hydratation. Les modifications des charges apportées par la présence d'eau, vont permettre à l'argile d'absorber plus ou moins d'eau en facilitant ou non l'écartement des feuillets, ce qui peut causer le phénomène de gonflement pour certaines argiles [FAB 06]. Alors, et du fait de sa calcination, notre argile a été dans un état complètement déshydraté, elle a subi des modifications structurales traduites par des réductions des espacements interfoliaires. Ces modifications qui ont causé une forte demande en eau, comme c'est déjà vu, peuvent être à l'origine du gonflement des éprouvettes de mortier contenant cette argile calcinée. D'autre part, l'incorporation de l'argile calcinée, ajoute aux mélanges de la chaux CaO, de la magnésie MgO, des sulfates et tous ces composants (avec ceux du clinker) participent à l'augmentation du potentiel de gonflement de ces mortiers.

De ces résultats également, on peut constater que la substitution de 10% a été la plus acceptable du fait qu'elle a eu des valeurs de gonflement très proches de celles du témoin et inférieures à 200 µm/m, valeur maximale prescrite par la norme algérienne NA-440 à 28j.

II.3.8. Retrait à conditions isothermes :

Contrairement à l'essai de gonflement, les éprouvettes de mortier, ont été conservées à l'air dans une chambre climatique régulée ($20\text{ °C} \pm 2$, $\text{RH} = 50\%$), les mesures des variations dimensionnelles et des pertes en masse ont été prises à 2, 7, 14, 21, 28 et 90 jours. Les résultats obtenus sont représentés sur la [figure IV- 40](#). Bien que ces résultats ne soient pas réellement représentatifs des valeurs finales de retrait, qui ne peuvent se stabiliser que pour des périodes plus longues, de 100 à 600 jours [\[TRI 12\]](#), ils peuvent fournir une idée sur la variation de ce paramètre dans le temps. Ces résultats ont été également obtenus par d'autres chercheurs [\[TAZ 95, ZHA 03, MAZ 04\]](#), qui ont étudié le comportement des mortiers avec d'autres ajouts argileux vis-à-vis le retrait endogène. Ils ont attribué l'évolution de ce retrait, avec le surplus d'ajout, à l'augmentation d'affinement des pores (vu la finesse de l'ajout) menant à une élévation de la tension capillaire. Selon [\[MAR 07\]](#), le retrait endogène est la somme des déformations dues à la Contraction Le Chatelier et l'autodessiccation. La première se résulte d'un bilan volumique négatif entre les composants initiaux (ciment, eau et sable) et les hydrates formés. Quant à la seconde déformation, elle évolue avec l'avancement de l'hydratation. La consommation de l'eau dans les réactions d'hydratation induit une diminution dans l'humidité relative interne, d'où une phase gazeuse se forme dans les pores capillaires, ce qui marque la naissance du retrait d'autodessiccation.

Cependant, le retrait endogène, selon Tazawa [\[TAZ 95\]](#), est le phénomène que subissent les matériaux cimentaires dans des conditions constantes de température et d'humidité relative, sans subir des pertes en masse. Alors que, [la figure IV- 41](#) montre bien que les différentes variantes de mortier ont enregistré des pertes de masse en évolution dans le même sens que le retrait. Vu que les éprouvettes n'ont pas été couvertes par un isolant (film d'aluminium par exemple) ce qui permet d'exclure tout échange hydrique pouvant se produire entre les éprouvettes et l'air ambiant, d'autres types de retraits peuvent se manifester et être à l'origine des pertes de masse enregistrées. Samouh [\[SAM 12\]](#) et Mazloom [\[MAZ 04\]](#) parlent, dans les mêmes conditions que les nôtres, du retrait de dessiccation. Cette déformation se produit par la diffusion de l'eau, évaporable, vers les faces de l'éprouvette exposées à l'air ambiant. Il commence dès le déclenchement de l'hydratation et peut durer plusieurs années. Quant à Joachim [\[JOA 07\]](#), un autre type de retrait peut exister, il s'agit du retrait de carbonatation. Cette déformation bien qu'elle soit moins importante que les précédentes, elle peut être en lien direct avec la teneur de nos variantes en ajout. La carbonatation se résulte du contact de dioxyde de carbone avec la Portlandite qui provient de l'hydratation du clinker,

mais également de l'ajout riche en carbonates décomposées lors de sa calcination (Fig. IV-6), ce qui a causé une augmentation de la déformation en fonction de la teneur en argile calcinée.

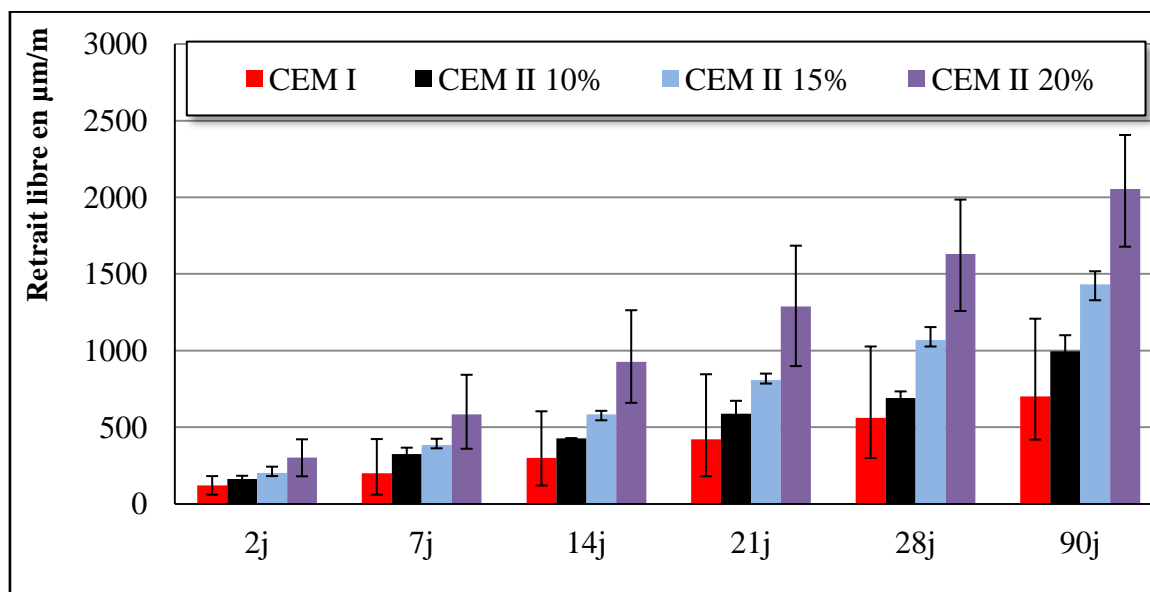


Fig. IV-40. Evolution du retrait des variantes de mortier avec le temps.

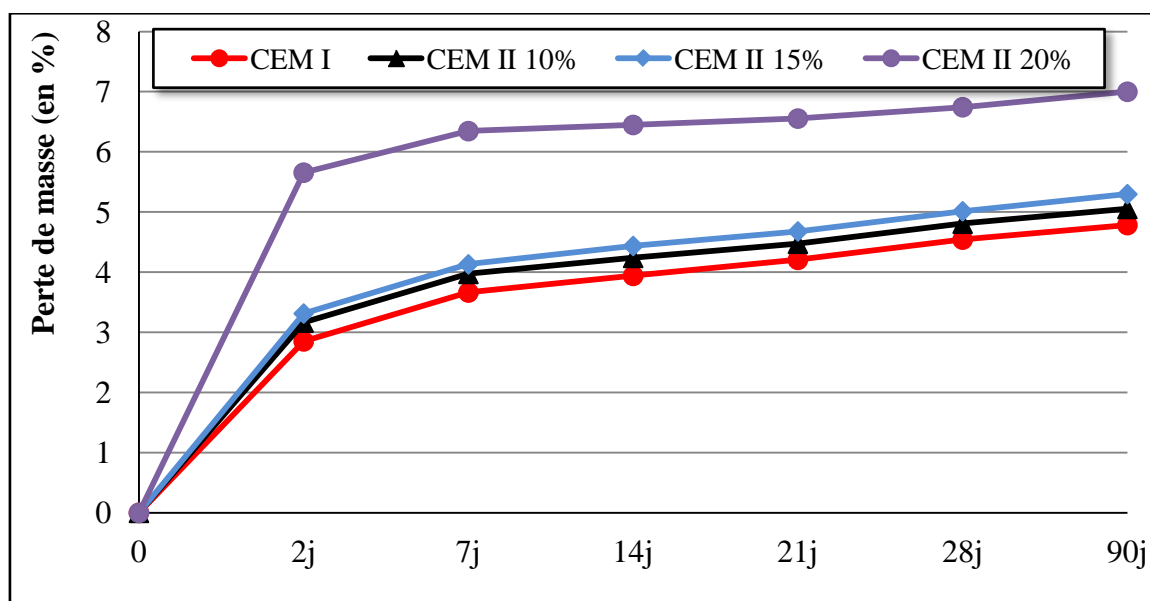


Fig. IV-41. Evolution de la perte de masse due au retrait des mortiers avec le temps.

Peu importe la nature des déformations dimensionnelles enregistrées, les résultats obtenus lors de cet essai montrent une augmentation du retrait et de la perte de masse avec le temps et la teneur en argile calcinée dans le ciment. Selon Mounanga [PIE 03], le retrait est lié à plusieurs facteurs tels que : la quantité d'eau disponible pour l'hydratation (déduite du rapport E/C), la finesse et le type d'ajout. En présence de l'ajout, le retrait s'accroît, deux phénomènes se manifestent et participent à l'accroissement des quantités de cette eau évaporable :

- Le manque en clinker au profit de l'ajout a réduit la quantité d'eau utilisée en hydratation, ce qui a augmenté la quantité d'eau non liée (évaporable) conduisant à un volume des vides plus important, d'où le retrait augmente.
- L'ajout, du fait de sa calcination et sa finesse (un peu plus importante que celle du clinker), favorise l'absorption d'eau. Le manque d'eau dans la matrice, l'augmentation de la finesse des ciments et le manque d'hydratation (notamment pour les ciments avec 15 et 20% d'ajout) sont les facteurs qui ont participé à l'augmentation des quantités d'eau non liée et donc les valeurs de retrait.

Concernant les pertes de masse et selon la formule de Bogue [PIE 03], 1g de clinker ne consomme que 0,24 g d'eau pour s'hydrater, ce qui fait, plus de 50% de l'eau de gâchage n'est pas exploitée en hydratation. L'échappement de cette eau par ressuage ou par évaporation est probablement à l'origine de ces pertes. A partir des résultats de la figure IV-41, il est nettement clair que la quantité d'eau non exploitée a été en augmentation avec l'augmentation de la teneur en argile calcinée. Ceci est tout à fait logique, car les variantes de CEM II ont moins de clinker, et même la réaction pouzzolanique ne consomme que peu d'eau, comparée à la réaction d'hydratation du clinker.

Remarque :

La norme algérienne NA 440 préconise une valeur limite de 1000 $\mu\text{m/m}$ à 28 j pour le retrait. Ce qui fait, seule la variante avec 10% d'ajout avec le témoin qui sont conformes.

II.3.9. Conductivité thermique

La conductivité thermique caractérise la capacité d'un milieu à conduire et transmettre la chaleur. L'essai de conductivité thermique s'est conduit sur des éprouvettes de mortier normalisé obtenues sur la base des quatre variantes de ciment. Les éprouvettes ont été conservées dans l'eau pendant 28 jours, puis laissées à l'aire libre (24 °C température ambiante de la salle d'essai). Les résultats rapportés sur la figure IV-42 montrent que la conductivité thermique diminue avec l'augmentation de la teneur des ciments en argile calcinée. Une baisse de 9,34% par rapport au témoin a été enregistrée pour le CEM II-10%, alors que cette baisse a atteint les 17,04% avec 20% d'ajout. En effet, l'augmentation du taux de l'argile calcinée ($\lambda = 0,118 \text{ W/mk}$) dans les ciments au détriment du clinker ($0,121 \text{ W/mk}$) a contribué à la diminution de la conductivité thermique totale des mortiers.

Plusieurs paramètres peuvent contribuer à cette diminution. La densité [RAM 03], la porosité [CAM 10, VAL 11], la teneur en eau [XFU 97], la composition (minéraux) et la structure (amorphe) [RAM 03] de ces minéraux sont des paramètres qui ont un lien direct avec le transfert de flux thermique à travers les éprouvettes de mortier.

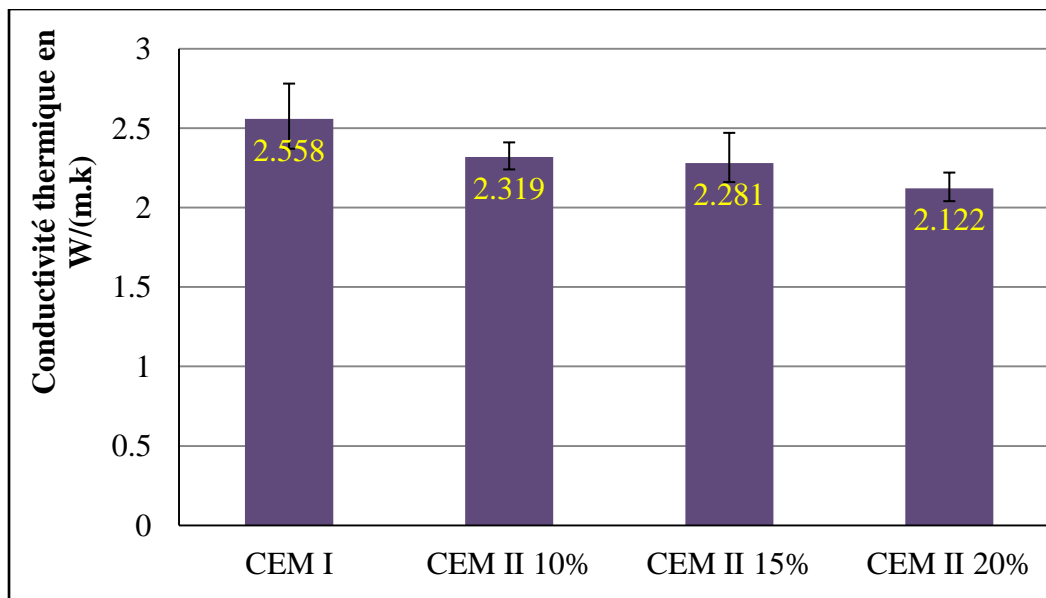


Fig. IV-42. Valeurs de conductivité thermique des mortiers.

Théoriquement, la densité des mortiers, bien qu'elle n'ait pas été mesurée, est en diminution avec l'augmentation de leur teneur en argile calcinée. Ceci est dû, évidemment, à la masse volumique de l'ajout qui est nettement inférieure à celle de clinker. La chute dans la masse volumique pour le même volume signifie que le matériau contient plus d'air, d'où la conductivité thermique diminue. Le même raisonnement peut s'appliquer pour la porosité, en partant du fait que l'ajout, qui remplace le clinker et qui absorbe beaucoup d'eau à cause de sa calcination, peut augmenter la porosité dans les éprouvettes de mortier. L'insuffisance du clinker (en particulier les C_3S et C_2S) et d'eau (absorbée par l'argile calcinée), notamment pour les CEM II-15% et CEM II-20%, a abouti à un manque d'hydratation (comme le confirme les résultats du degré d'hydratation). Dans ces cas, le volume des pores augmente avec l'augmentation de la teneur en argile calcinée, la porosité devient plus importante, d'où la conductivité thermique diminue. De même, la conductivité thermique augmente avec l'augmentation de la teneur des éprouvettes en eau [XFU 97]. Comme c'est déjà vu, parallèlement à l'augmentation de la teneur en argile calcinée dans les ciments, l'eau a été en diminution, à cause de son absorption puis son évaporation (c'est la partie d'eau non utilisée en hydratation). C'est probablement ce qui a causé une diminution dans la conductivité thermique comme le montre la figure IV-42.

Selon [BAR 14] la nature globale des mélanges et le caractère pouzzolanique de l'ajout peuvent être déterminants dans l'évaluation de la conductivité thermique. Ceci peut se voir entre les variantes contenant l'ajout, la conductivité a été en diminution avec l'augmentation de la teneur en ajout. L'argile calcinée avait une certaine pouzzolanité due à sa déshydroxylation, ce qui a modifié sa structure cristalline en structure de plus en plus amorphe avec des espaces interfoliaires plus minimaux, mais dans une microstructure poreuse, après libération de toute l'eau différemment liée. Un test de conductivité thermique a été conduit sur des poudres d'argile broyée, le premier échantillon contenait une argile calcinée à 700 °C-5h et l'autre une argile brute sèche. Les résultats de conductivité ont été 0,118 (W/mk) pour celle calcinée et 0,244 (W/mk) pour l'argile brute. Ce résultat nous montre l'effet de la nature microstructurale sur la conductivité thermique et confirme que l'argile calcinée a participé à la diminution de la conductivité thermique des mortiers. A tout cela s'ajoute le fait que les argiles sont connues, par leur nature, de leur faible conductivité thermique, ce qui explique leur utilisation depuis l'antiquité dans la construction des maisons dans les zones à climat chaud.

II.3.10. Porosité accessible à l'eau :

Sur les éprouvettes, de mortier 4*4*16 cm³ des différentes variantes, durcies à 28 jours dans l'eau, l'essai de porosité accessible à l'eau (ou porosité ouverte) a été conduit selon la norme NF P18- 459. La valeur de la porosité est obtenue de l'équation :

$$P (\%) = 100 * \frac{(M_{sat}-M_{sec})}{(M_{sat}-M_{hydr})} \quad (IV-13)$$

Avec :

- P (%) : porosité accessible à l'eau.
- M_{sat} (Kg) : masse prise après la saturation en eau, faces essuyées à l'aide d'une éponge
- M_{sec} (Kg) : masse stable, prise après 48 h d'étuvage sous 105 °C puis refroidissement à 20 °C de l'éprouvette, après l'essai de saturation.
- M_{hydro}(Kg) : masse de l'éprouvette dans l'eau mesurée, après l'essai de saturation en eau sous vide, par le système de suspension de la balance hydrostatique.

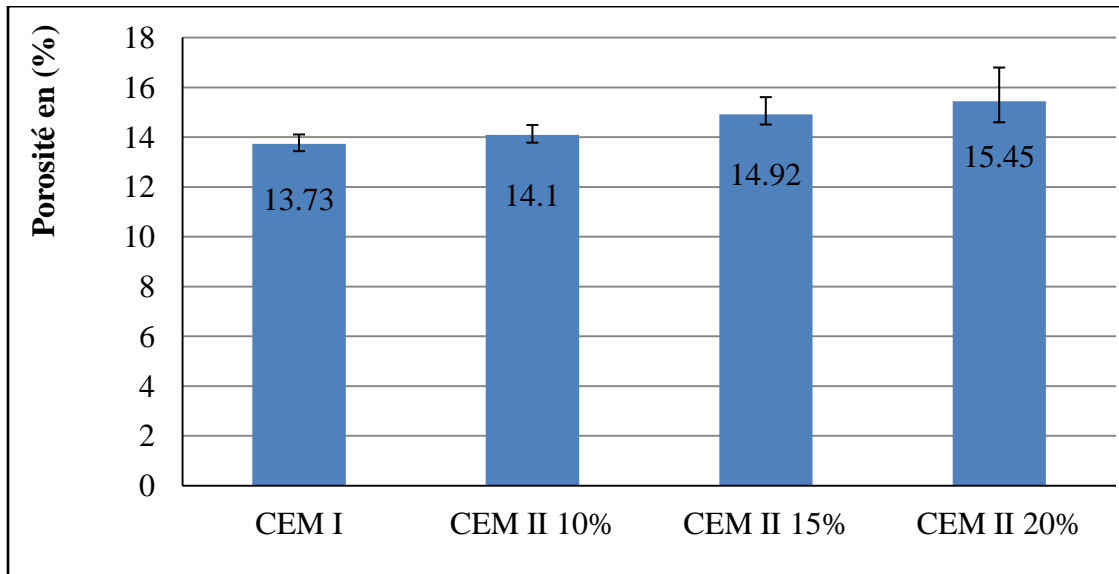


Fig. IV-43. Valeurs de porosité accessible à l'eau des mortiers.

Les résultats présentés sur la [figure IV-43](#) illustrent, en termes de porosité, la teneur en air des différentes éprouvettes de mortier. Ils indiquent une augmentation absolue de la porosité avec l'augmentation du taux de remplacement de clinker par l'argile calcinée, ce qui donne l'impression que l'ajout a favorisé considérablement l'amplification des pores (en taille et en nombre) dans les échantillons. Ces résultats confirment ce qui a été déjà trouvé en matière de conductivité thermique, de retrait, de gonflement et de module élastique dynamique.

La calcination de l'argile a certainement modifié sa structure, ce qui a augmenté son pouvoir d'absorber et d'emprisonner l'eau dans ses espaces interfoliaires. L'évaporation de cette eau, non consommée par l'hydratation, va créer une porosité microscopique [\[FAB 06\]](#) au sein du squelette du mortier durci. Cette porosité dépend linéairement de la quantité d'argile incorporée dans le ciment. A cette porosité, qui reste modeste, s'ajoute une porosité macroscopique due à la même cause (évaporation d'eau) mais à une échelle plus grande. Dans les mortiers CEM II, l'excès d'eau est une conséquence du manque en C_3S et C_2S (venant du clinker) et donc du manque d'hydratation de leurs ciments. Le ressuage et l'absorption vont augmenter la quantité d'eau qui n'a pas entré en processus d'hydratation. Comme résultat, la porosité capillaire augmente avec l'augmentation de la teneur en argile calcinée.

Les résultats obtenus sont en accord avec ce qui a été trouvé par d'autres chercheurs [\[FRI 97, ADN 03, PRI 05\]](#), surtout lorsqu'il s'agit d'un ajout moyennement actif et de finesse moyenne (0,3 à 0,4 m^2/kg). Ces deux paramètres sont déterminants pour la pouzzolanité chimique et physique de l'ajout, en influant par conséquent à son absorption d'eau et à son remplissage des pores, ce qui affecte la porosité des mortiers [\[AGH 14\]](#). Par ailleurs, une

finesse d'ajout plus grande avec une réactivité plus importante, vont permettre selon [ADN 03], surtout pour un temps de cure suffisamment long, aux ciments d'avoir une hydratation plus complète, une microstructure plus dense et donc moins de porosité.

II.3.11. Coefficient d'absorption d'eau :

La figure IV-44 présente les résultats obtenus à partir d'un essai d'absorption par immersion à l'eau pendant 44 h. Cet essai a été réalisé sur des éprouvettes de mortier confectionnées à partir des différentes variantes de ciment. Les éprouvettes, ayant 28 jours de durcissement, ont subi une saturation sous vide avant d'être séchées à 105 °C dans une étuve pendant 48 h afin que leurs pertes de masse soient stabilisées. Les valeurs des coefficients d'absorption, qui présentent la moyenne des résultats de trois éprouvettes de chaque variante, ont été calculées suivant la formule :

$$A (\%) = 100 \frac{(M_{sat} - M_{sec})}{M_{sec}} \quad (IV-14)$$

Avec :

- A(%): Coefficient d'absorption d'eau à 44 h.
- M_{sat} : masse prise après la saturation en eau, faces essuyées à l'aide d'une éponge.
- M_{sec} : masse stable, prise après 48 h d'étuvage sous 105 °C puis refroidissement à 20 °C de l'éprouvette, après l'essai de saturation.

Les résultats montrent que l'absorption d'eau a été en augmentation avec l'augmentation du taux d'incorporation de l'ajout. Le mortier de control (sans ajout) a donné la valeur d'absorption la plus basse avec 6,49%, tandis que la valeur maximale a été enregistrée pour l'éprouvette contenant 20% d'argile calcinée dans le ciment, avec 7,3% d'absorption d'eau, soit une augmentation de 15,48%. Ces résultats qui illustrent encore une fois l'effet de l'ajout sur la compacité des éprouvettes de mortier, confirment qu'il a modifié significativement la microstructure des échantillons en créant plus de pores ce qui a augmenté l'absorption.

Vu que la finesse de notre argile calcinée a été moyenne (3800 cm²/g), les résultats obtenus sont probablement dûs à la propriété d'absorption d'eau que manifeste l'ajout. La capacité élevée de l'argile, du fait de sa calcination, à absorber l'eau, a abouti à la création des nouveaux pores, suite à l'évaporation de cette eau absorbée et qui n'a pas été consommée en hydratation. D'autre part et notamment pour le CEM II-15% et le CEM II-20%, le manque en clinker (C₂S et C₃S) a influé négativement sur l'hydratation et la quantité des hydrates résultants. Ce qui a généré un excès d'eau, qui s'est évaporée par la suite, et un déficit dans le

gel de C-S-H, que c'est à lui de remplir les pores et augmenter la compacité des mortiers. Ce dernier point signifie que l'argile calcinée substituée à 15 et 20%, n'a pas pu suppléer le manque en clinker par réaction pouzzolanique, ce qui a été remarqué précédemment. Des résultats similaires ont été évoqués par [RAF 09] en travaillant sur du Métakaolin, et par [NUR 09] suite à ses travaux sur une argile diatomite avec 15% de substitution.

L'augmentation de la porosité et du coefficient d'absorption d'eau, pour le CEM II-10% par rapport au témoin, n'a été que 2,69% et 1,85% respectivement. Au vue des résultats obtenus en matière de résistance et de degré d'hydratation, cette hausse n'est attribuée qu'à la finesse de l'ajout, notamment ses grosses particules qui n'ont pas participé à la réaction pouzzolanique.

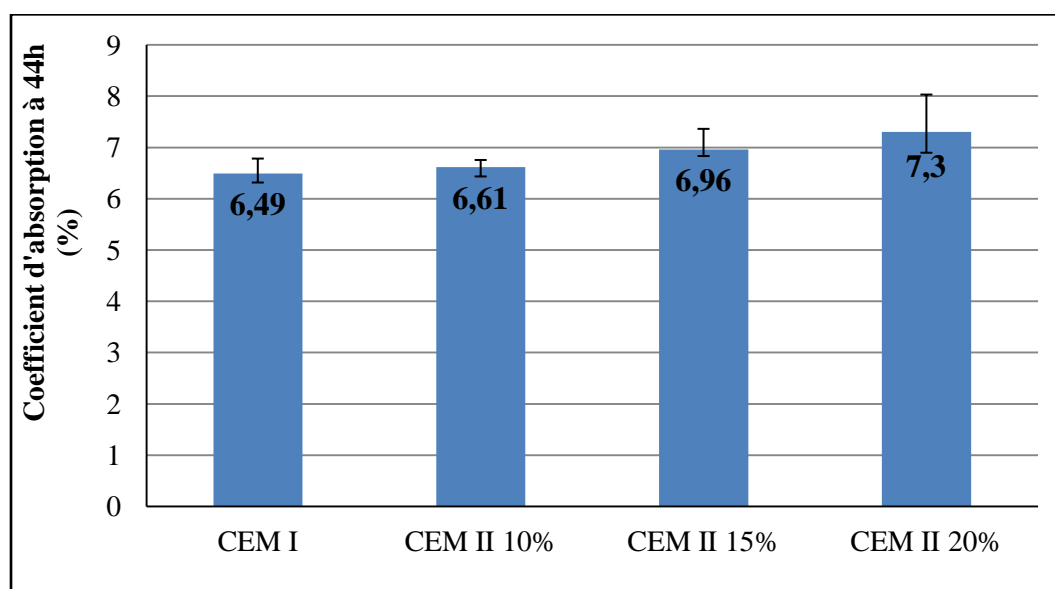


Fig. IV-44. Valeurs de coefficient d'absorption d'eau des mortiers.

II.3.12. Effet des cycles de gel – dégel :

Afin d'évaluer la résistance des mortiers à l'action du froid produite par les cycles de gel – dégel, nos variantes de ciment (CEM I, CEM II-10, 15 et 20%) ont été utilisées pour la confection des éprouvettes de mortier normalisé (4 x 4 x 16 cm³). Les éprouvettes durcies, à 28 jours dans l'eau, ont été soumises à un chargement de 300 cycles de gel-dégel, dont les paramètres de l'essai ont été décrits en III-7.11. A la fin de l'essai, les résistances mécaniques à la compression ont été évaluées, où les pertes de résistance ont été déduites. De plus, l'effet des cycles gel – dégel sur la microstructure des éprouvettes a été évalué en termes d'ouverture de pores par les tests de porosité accessible à l'eau, de coefficient d'absorption d'eau et de conductivité thermique. Tous ces essais ont été conduits selon les méthodes et les normes citées ci-dessus.

L'objectif de cet essai est d'évaluer l'effet de l'argile calcinée sur les propriétés mécanique, physiques et thermiques des mortiers après 300 cycles de gel – dégel, et son aptitude à améliorer le comportement du mortier vis-à-vis l'action du froid. Il est à noter que l'essai n'a pas causé une dégradation majeure (fissures externes ou écaillage), visuelle sur les éprouvettes, comme le montre la **figure IV-45**. D'autre part, l'essai n'a pas affecté la masse des éprouvettes, du fait que la différence de masse, prise avant et après l'essai, n'a pas atteint 0,4% pour toutes les variantes (**Fig. IV-46**). Ceci est certainement dû à l'absence d'échange hydrique pour les éprouvettes (qui ont été emballées dans des films plastiques) avec l'extérieur.



Fig. IV-45. Eprouvettes de mortier après 300 cycles de gel/dégel.

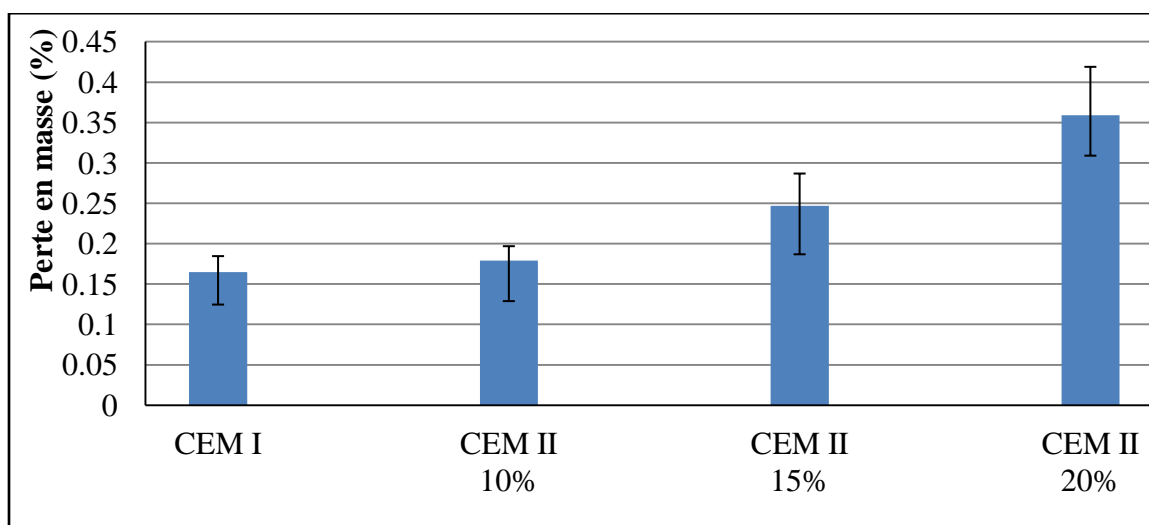


Fig. IV-46. Effet des cycles gel/dégel : perte de masse.

II.3.12.1. Effet des cycles de gel – dégel sur la réponse mécanique des éprouvettes :

La figure IV-47 présente les résistances à la compression des mortiers avant et après les 300 cycles de gel – dégel. A partir de ces résultats, une diminution absolue dans la réponse mécanique des mortiers est à constater, quelque soit la nature du ciment utilisé, cette diminution est de plus en plus importante avec la teneur en ajout dans le ciment. Avant le test, le CEM II-10% a eu presque la même résistance que le témoin CEM I (à cause de la réactivité de son ajout). Après le test, cette variante a pu garder 82,59% de sa résistance initiale, tandis que le témoin n'a perdu que 15,92% de sa résistance initiale. Ces faibles pertes de résistance expriment le bon comportement de ces deux variantes face à l'action du froid. Quant aux CEM II-15% et CEM II-20%, les pertes ont été 24,17% et 33,96% respectivement.

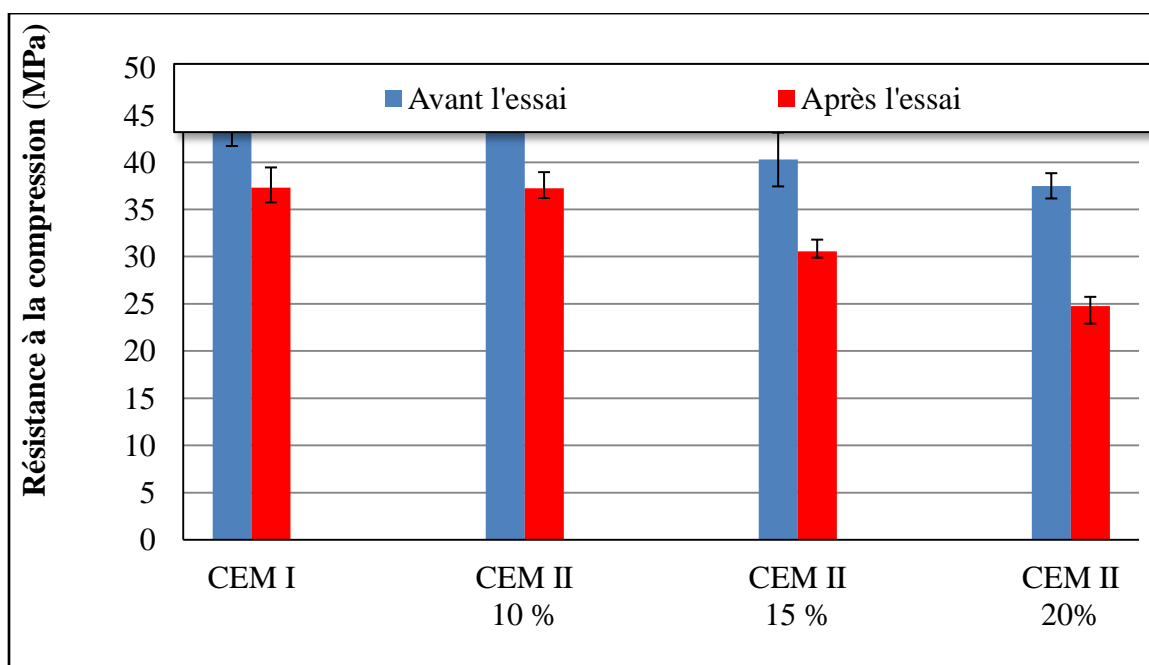


Fig. IV-47. Effet des cycles gel – dégel : perte de résistance.

II.3.12.2. Effet des cycles de gel – dégel sur la conductivité thermique :

Avant l'essai de gel – dégel, les valeurs de conductivité thermique ont été en diminution avec l'augmentation de la teneur en argile dans le ciment. Ces résultats ont été attribués à la nature isolante de l'ajout, et à d'autres paramètres liés à : la densité, la teneur en eau, le manque en clinker, le manque en hydratation, etc. Les résultats obtenus après 300 cycles de gel – dégel (Fig. IV-48), bien qu'ils soient en dessous des valeurs initiales, ils ont gardé cette tendance de baisse de conductivité avec l'augmentation de la teneur en ajout. La conductivité n'a diminué que de 0,83 % pour le témoin, tandis que, sa diminution pour les variantes contenant 10, 15 et 20 % d'ajout, a été respectivement : 3,23 %, 7,36 % et 10,13 %.

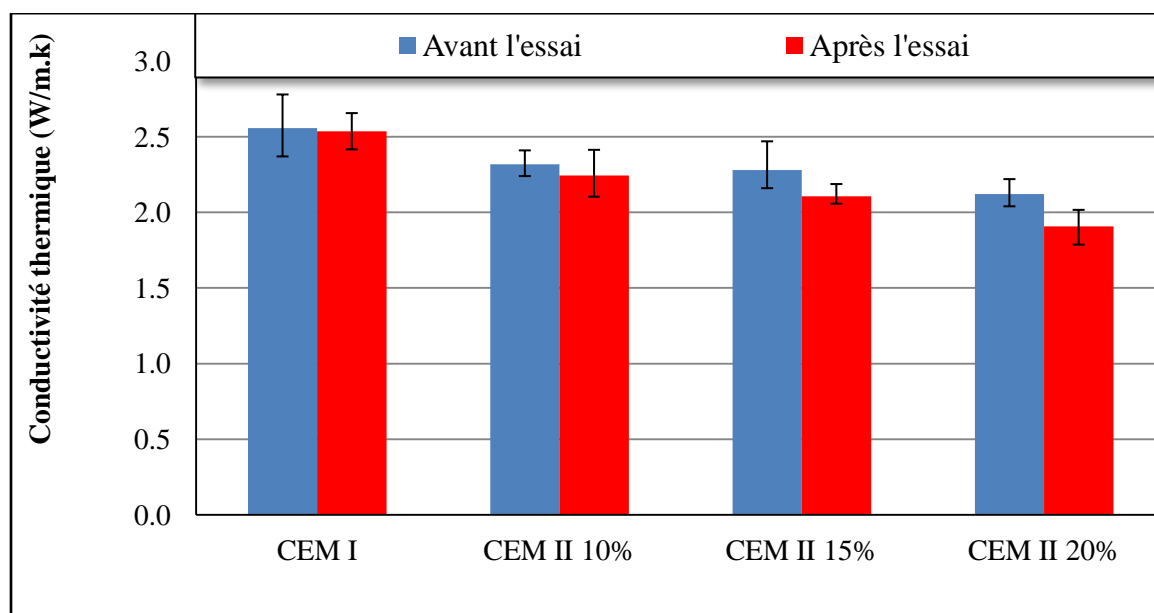


Fig. IV-48. Effet des cycles gel – dégel : variation de la conductivité thermique.

II.3.12.3. Effet des cycles de gel – dégel sur la porosité accessible à l'eau :

Les résultats de la figure IV-49 indiquent que la porosité accessible à l'eau a augmenté avec l'augmentation de la quantité d'argile calcinée substituée dans les ciments, avant et après l'essai des cycles de gel – dégel. Ils indiquent également que la porosité a augmenté après cet essai, et que son augmentation est d'autant plus importante qu'il y a d'ajout dans le ciment. Alors que la porosité du CEM I n'a augmenté que de 7,54%, celle du CEM II-20% a augmenté de 11,81%.

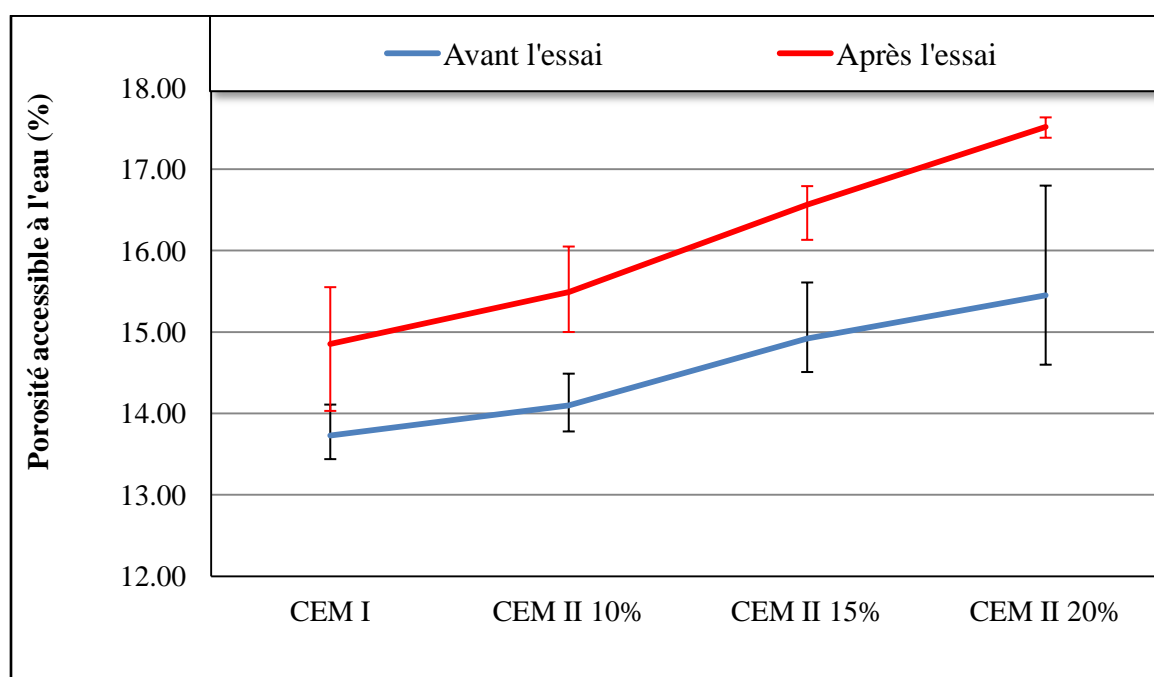


Fig. IV-49. Effet des cycles gel–dégel : variation de la porosité accessible à l'eau.

II.3.12.4. Effet des cycles de gel – dégel sur le coefficient d'absorption d'eau :

En termes de coefficient d'absorption d'eau, mesuré à 44h, les valeurs rapportées sur la figure IV-50 sont en augmentation avec le pourcentage d'ajout, avant et après les cycles de gel – dégel. Cet essai a fait augmenter ce paramètre de 2,77% pour le témoin sans ajout, et de 4,08%, 6,18% et 7,67% pour les variantes, contenant respectivement 10, 15 et 20% d'ajout.

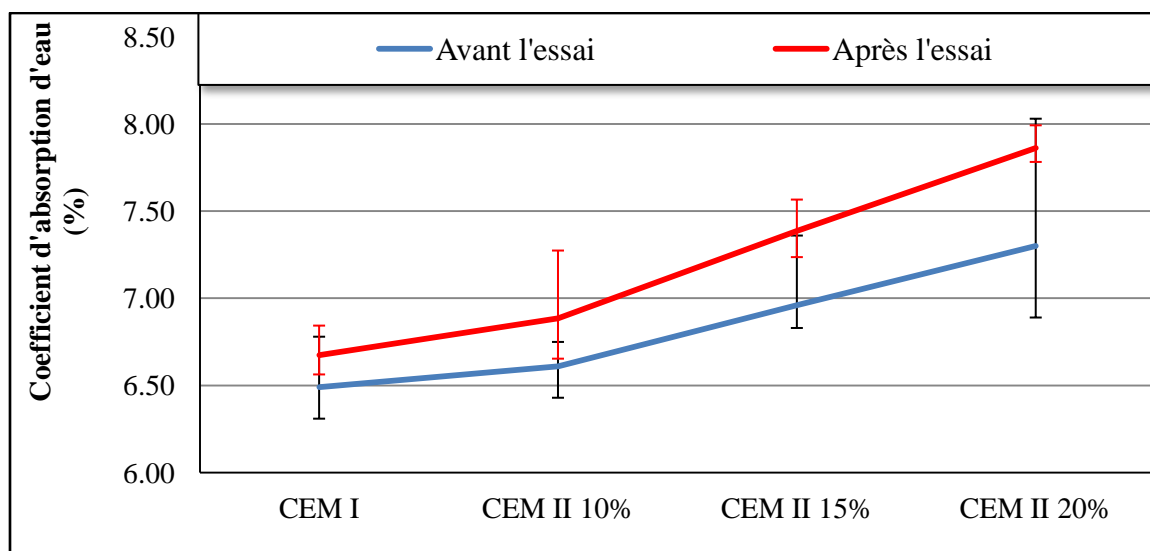


Fig. IV-50. Effet des cycles gel–dégel : variation du coefficient d'absorption d'eau.

Il est à conclure, à partir des évolutions de ces performances (physiques et thermiques), que l'essai de gel – dégel a significativement altéré la microstructure des mortiers. Il est bien connu que ce type d'essai engendre un gonflement dans le matériau, même pour le mortier témoin, du fait de la pression hydrostatique [ADN 03, MOH 11b]. Comme l'endommagement a été en augmentation avec la teneur en argile calcinée dans les ciments, on peut dire que l'ajout, malgré sa réactivité pouzzolanique, a eu un rôle défavorable. Ceci peut être attribué à deux paramètres : la faible finesse de l'ajout et sa basse activité pouzzolanique.

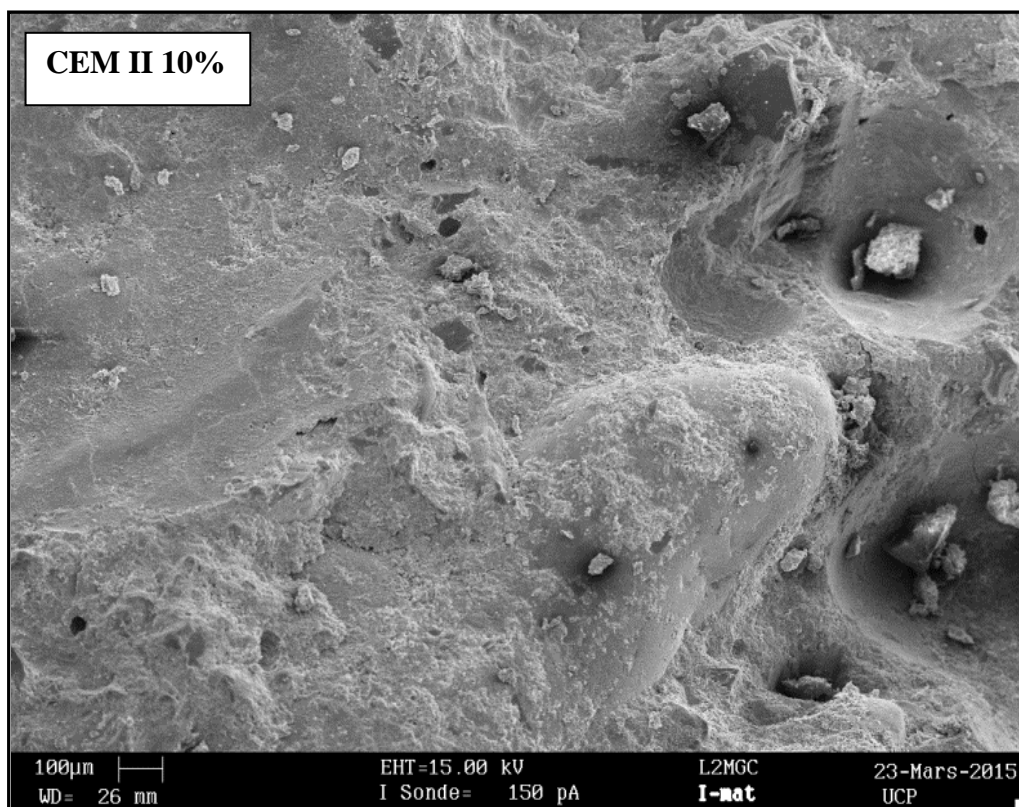
La finesse de l'argile a été moyenne ($3870 \text{ cm}^2/\text{g}$), elle n'a pas abouti à un bon remplissage, les grosses particules qui n'ont pas participé dans la réaction pouzzolanique, sont probablement à l'origine de l'amplification de la structure poreuse des mortiers. D'autre part, l'ajout a une activité pouzzolanique moyenne, vu sa faible teneur en phyllosilicates (29%), ce qui n'a pas lui permis de consommer une grande partie de Portlandite pour produire plus d'hydrates capables d'occuper et de minimiser les micropores du matériau.

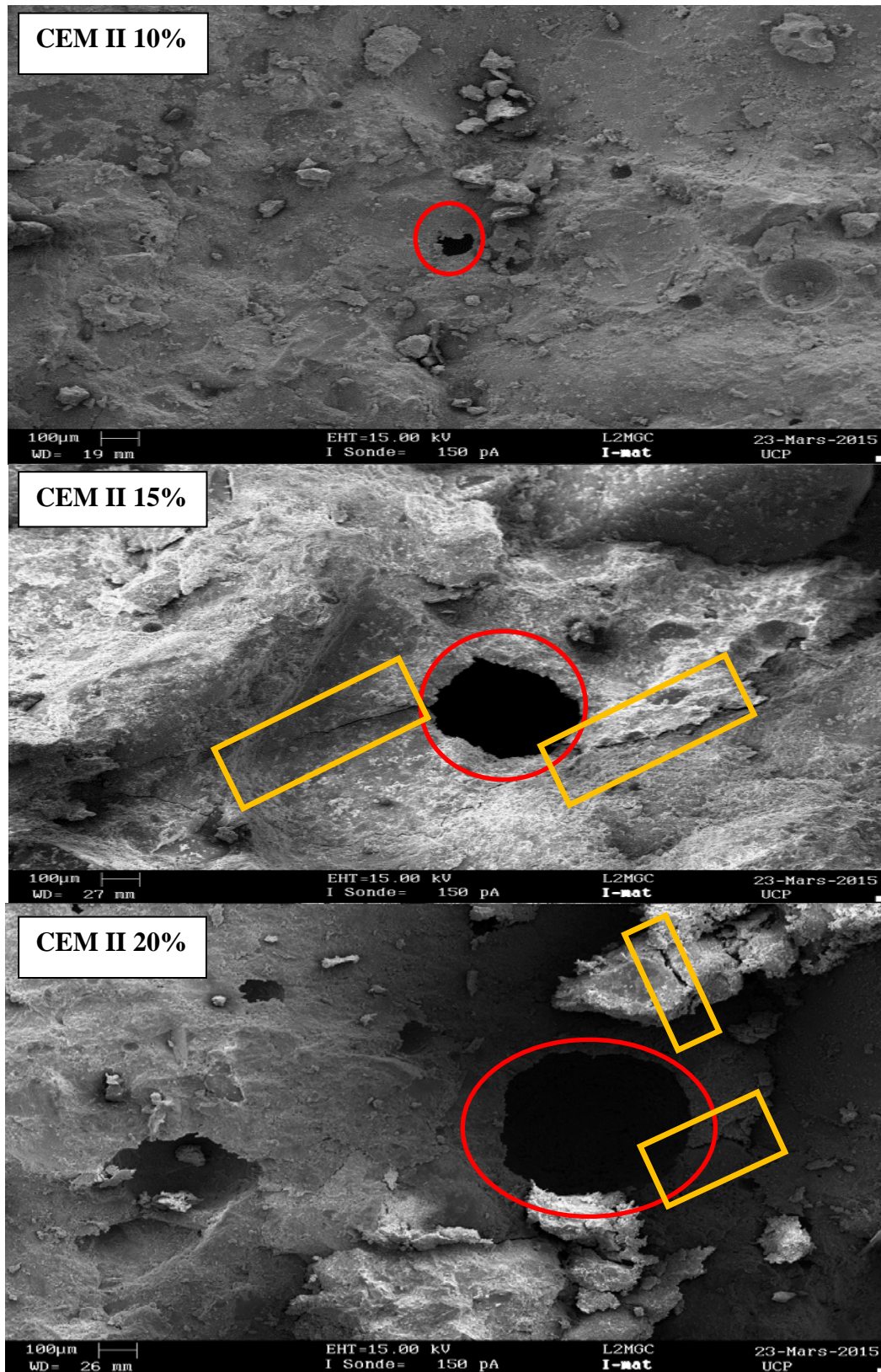
Un comportement plus performant a été constaté par Aghabaglou [AGH 14] en travaillant sur des pouzzolanes artificielles plus fines et plus réactives, telles que : les cendres volantes ($4040 \text{ cm}^2/\text{g}$), le Métakaolin ($11768 \text{ cm}^2/\text{g}$) et la fumée de silice ($18000 \text{ cm}^2/\text{g}$), utilisées à

10% de substitution. Selon l'auteur, les pertes de résistances pour les mortiers contenant ces matériaux, après 300 cycles de gel – dégel, n'étaient que 18%, 11% et 7% respectivement.

II.3.12.5. Observation par MEB :

Pour appréhender les résultats obtenus, une observation par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) a été effectuée, où les dégâts de l'essai de gel ont été appréciés (Fig. IV-51). Sur les images des échantillons de mortier, prises après les cycles de gel – dégel, on peut constater que la zone de transition entre la pâte et les granulats dans tous les échantillons est si dense et uniforme. Donc, cette technique ne peut pas conduire à un bon diagnostic pour cette zone. Par ailleurs, certaines ségrégations sont clairement apparues dans les échantillons de CEM II-15% et CEM II-20%, où quelques microfissures ont été propagées à travers la pâte et autour des pores. Ceci explique les résultats obtenus en termes de porosité, d'absorption d'eau et de conductivité thermique en particulier pour ces deux variantes. Ces micropores ont probablement présenté des poches pour l'expansion de l'eau au cours des cycles de congélation, ce qui a augmenté la porosité et a affecté les performances des mortiers. La taille de ces micropores, selon ces images, augmente avec la teneur en argile dans les mortiers. L'excès en argile dans le ciment a entraîné une microstructure plus poreuse, ce qui a provoqué une faiblesse dans les performances des mortiers après ces 300 cycles de gel – dégel.





1^{ère} distinction: (microfissures): Les rectangles orange.

2^{ème} distinction (micropores): Les cercles rouges.

Fig. IV-51. Effet des cycles gel-dégel : observation par MEB.

II.3.12.6. Facteur d'endommagement :

Le facteur d'endommagement présente la perte que peut présenter une variante de mortier sur une propriété donnée (mécanique ou physique) après les 300 cycles de gel – dégel. Il a été calculé selon l'équation IV-15, où les résultats sont représentés par la **figure IV-52**.

$$F = 100 * [P_i - P_f] / P_i \quad (IV-15)$$

Avec:

P_i : la valeur initiale de la propriété (avant les cycles de gel – dégel).

P_f : la valeur finale de la propriété (après les cycles de gel – dégel).

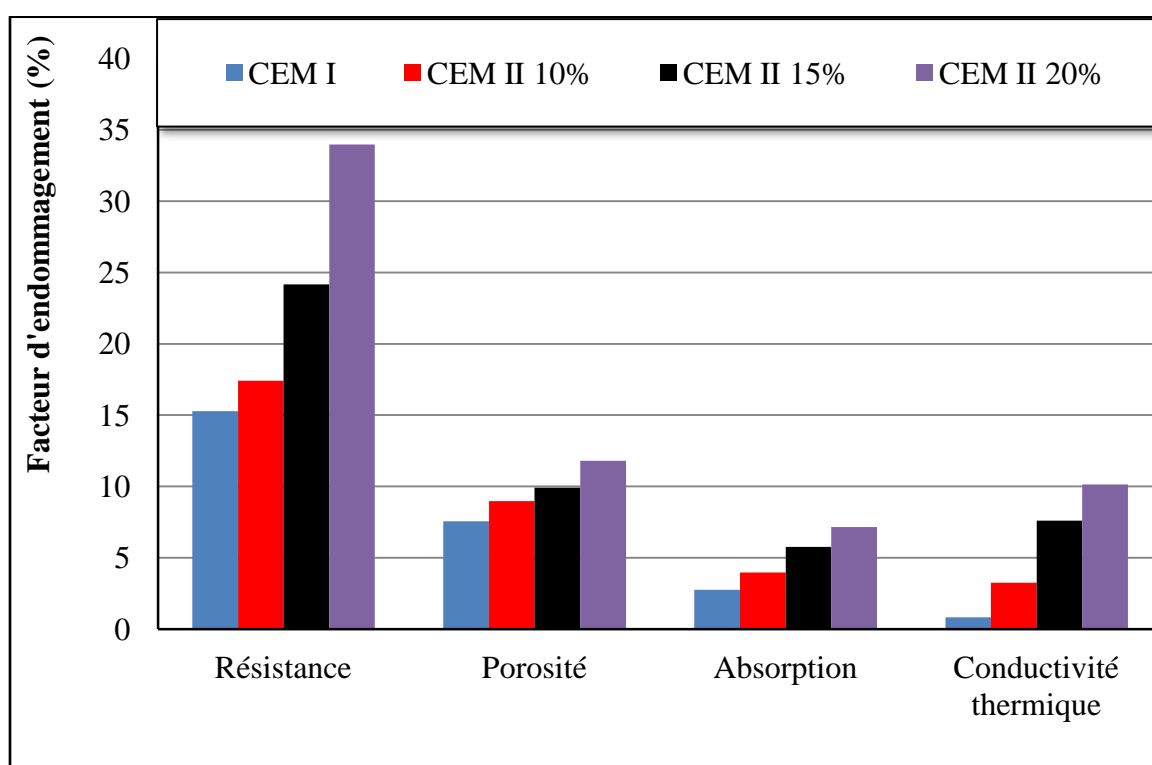


Fig. IV-52. Effet des cycles gel–dégel : Facteur d'endommagement.

A partir de ces résultats, il est nettement clair que l'endommagement de toutes les propriétés mesurées augmente avec la teneur des variantes en argile calcinée. Malgré son pouvoir pouzzolanique, l'argile calcinée n'a pas pu aboutir à la préservation des performances mécaniques, physiques ou thermiques des mortiers face à l'action des cycles de gel – dégel, que ce soit par son effet physique (de remplissage) ou chimique (de réactivité).

Bien que ses faibles, finesse et réactivité, et son importante absorption soit les causes principales de ces endommagements, l'utilisation de cette argile à un taux de 10% reste une solution qui peut minimiser les altérations des mortiers face à l'action du froid.

CONCLUSION :

Les résultats obtenus nous permettent de tirer les conclusions suivantes :

- Sur les ciments anhydres, le taux de substitution du clinker par l'argile calcinée affecte considérablement les paramètres testés dans cette étude. Bien que la finesse (SSB) des ciments augmente avec l'augmentation de la teneur en ajout, ce qui améliore leur hydratation, la masse volumique et la composition chimique des ciments évoluent inversement.
- En matière de demande en eau, et dans le but d'avoir une consistance normalisée, l'ajout a causé une augmentation du rapport E/C, du fait de sa haute absorption d'eau. A partir de cet essai conduit sur des pâtes de ciment, nous avons pu identifier l'influence de la teneur en ajout sur l'hydratation des ciments et le temps nécessaire pour leurs prises. La finesse de l'ajout, son absorption, le rapport E/C et le taux de clinker ont été les facteurs dominants sur la prise et le durcissement des pâtes de ciment étudiées.
- A travers leur valorisation dans la confection des mortiers, nos ciments ont manifesté deux phénomènes distincts. Le premier, lié à la finesse de l'ajout, a affecté favorablement l'évolution de la résistance mécanique à jeune âge des mortiers (effet de remplissage). Le deuxième, causé par l'absorption d'eau que manifeste l'ajout, a contribué défavorablement dans les propriétés mécaniques étudiées. Bien que le ciment CEM II-10% soit de performances très proches de celles du CEM I, les variantes à 15% et 20% d'ajout ne l'est pas. L'argile calcinée, dans ces 2 variantes, ne semble pas capable, à travers son activité pouzzolanique, à compenser le manque en hydrates suite à l'insuffisance du clinker dans les liants. Malgré leur petite amélioration des finesses des ciments, ces deux variantes ne s'avèrent pas bénéfiques.
- L'activité pouzzolanique de l'ajout n'a pas été détectée qu'à partir de 28 j, et pour une teneur de 10%. C'est ce qui a été confirmé par la résistance et la teneur en hydrates.
- L'argile calcinée a également affecté les propriétés de transfert des mortiers. Grâce à son pouvoir absorbant, l'argile a abouti à des mortiers de plus en plus poreux
- Face aux conditions de chargement cyclique de gel – dégel, la variante de ciment contenant 10% d'argile calcinée a présenté les meilleurs comportements par rapport au témoin. Au-delà de ce taux de substitution, les endommagements des mortiers testés s'aggravent et les teneurs en argile calcinée demeurent défavorables.

Au vue de tous ces résultats, la teneur optimale en argile calcinée (700 °C-5h), qui conduit à des performances physico-mécaniques, au moins comparables à celles du CEM I, est 10%.

TROISIEME PARTIE : Performances d'un béton pouzzolanique à base de l'argile calcinée**INTRODUCTION :**

Afin de voir l'influence de notre ajout pouzzolanique, (Argile calcinée), sur l'évolution des performances d'un béton fluide, deux bétons ont été confectionnés : un béton formulé sur la base d'un ciment contenant 10% d'argile calcinée et nommé (B 1) et l'autre à base d'un ciment sans ajout (Béton Témoin).

III.1. MATÉRIAUX UTILISÉS :**III.1.1. Ciments :**

Deux types de ciments ont été utilisés pour la formulation de nos bétons, un ciment CEM II-10 % obtenu à partir de 85% de clinker, 5% de gypse et 10% d'argile calcinée à 700 °C pendant 5 heures. Le deuxième ciment CEM I (témoin) est obtenu à partir de 95% de clinker et 5% de gypse, le clinker et le gypse étant les mêmes matériaux pour les deux cas. Pour les deux ciments, les matériaux ont été broyés séparément, tamisés puis mélangés pour obtenir une matière plus ou moins homogène. Les compositions chimiques ainsi que les caractéristiques physiques des deux ciments sont données dans le **tableau IV-14**.

Tableau IV-14. Compositions chimiques et caractéristiques physiques des ciments utilisés.

Ciments	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	PAF
CEM I (Témoin)	22,19	5,01	3,26	63,03	1,71	2,41	0,5	0,19	1,61
CEM II 10%	23,1	5,41	3,28	60,81	1,96	2,42	0,55	0,19	2,13

Caractéristiques physiques

Ciments	SSB (cm ² /g)	Masse volumique (g/cm ³)	Résistance à la compression à 28 jours en MPa
CEM I (Témoin)	3426	3,1	41,47
CEM II 10%	3534	3,03	41,6

III.1.2. Sable :

Le sable utilisé pour la confection des bétons est un sable silico-calcaire de classe granulaire 0-5 mm. Son analyse granulométrique ainsi que ses caractéristiques physiques sont données dans la **figure IV-53** et le **tableau IV-15** respectivement. A partir de ces résultats, on voit que la répartition granulométrique du sable est un peu étalée, il contient peu de fines de

diamètre inférieur à 80 μm (<1%). Son module de finesse de 2,44, sa granularité courante et continue ainsi que sa teneur en particules de taille comprise entre 0,25 et 0,5 mm (31%), nous permettent de le classer comme étant un sable fin et propre.

Tableau IV-15. Caractéristiques physiques du sable.

Module de finesse	Equivalent de sable	Masse volumique (Kg/M^3)		Porosité (%)	Compacité (%)
		Apparente	Absolue		
2,44	87,6	1627	2500	65	32,5

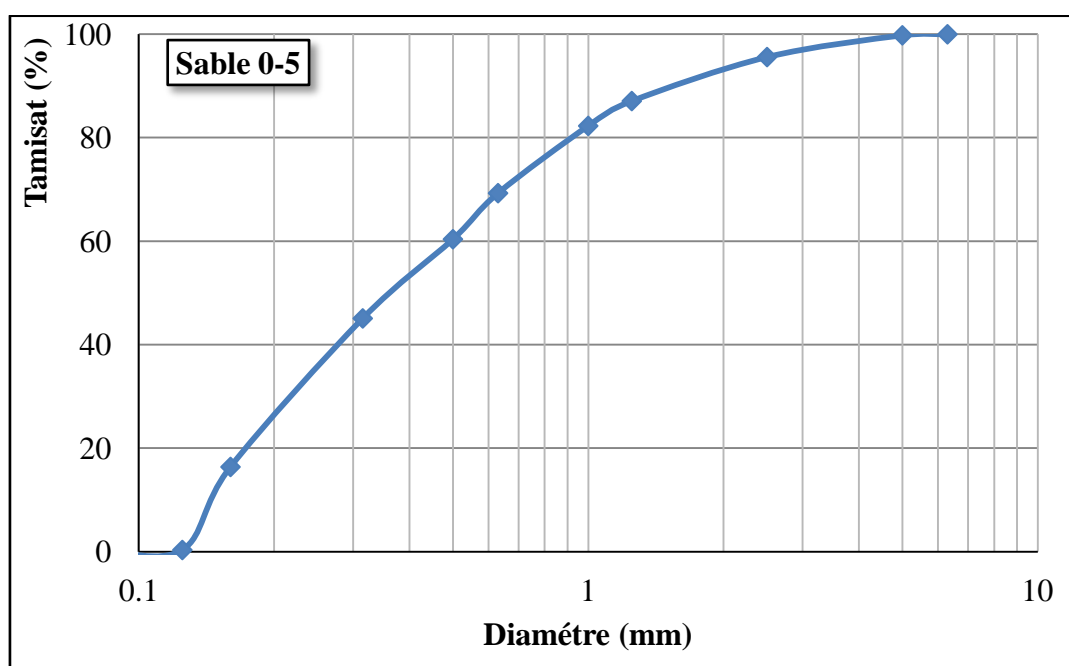


Fig. IV-53. Analyse granulométrique par tamisage du sable.

III.1.3. Gravier :

Une seule fraction granulaire a été utilisée au cours de ce travail, il s'agit d'un gravier silico-calcaire 5-20 mm, dont l'analyse granulométrique représentée sur la figure IV-54 révèle une répartition serrée. Ces granulats semi concassés ont subi des essais de caractérisation physique dont les résultats sont rapportés dans le tableau IV-16.

Tableau IV-16. Caractéristiques physiques du gravier.

Coefficient de Los Angeles	Masse volumique (Kg/M^3)		Porosité (%)	Compacité (%)
	Apparente	Absolue		
20,18	1417	2381	60	40

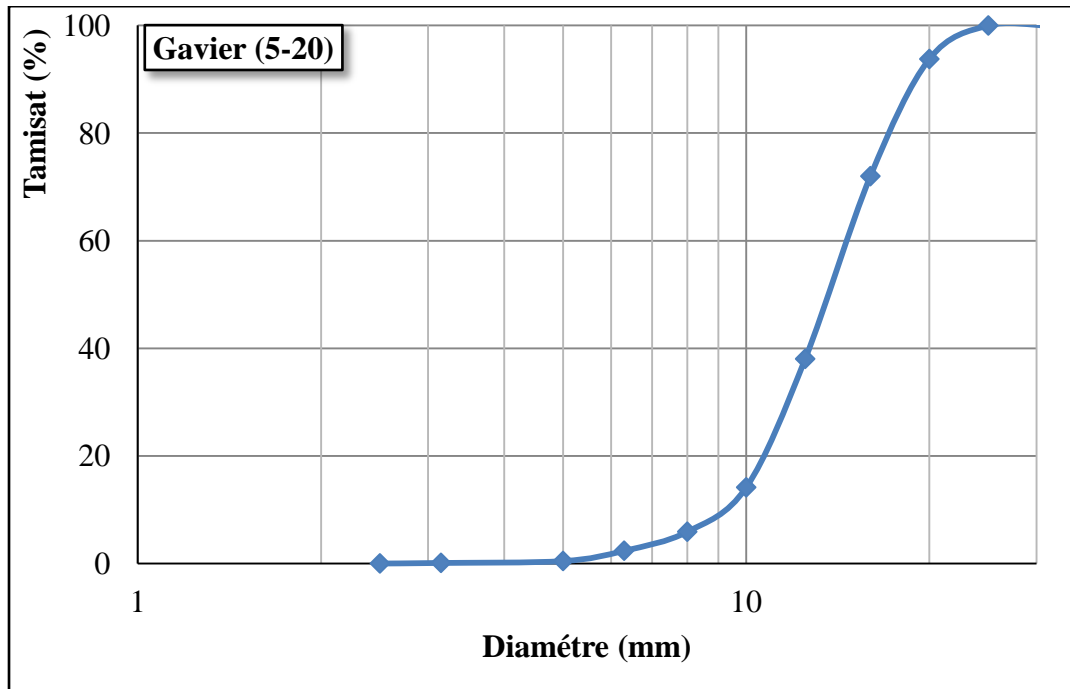


Fig. IV-54. Analyse granulométrique par tamisage du gravier.

III.1.4. Superplastifiant :

Dans la formulation de nos bétons on a utilisé un superplastifiant à base de polycarboxylate modifié contenant 35 % d'extrait sec. Le produit, de marque Cimfluid 2002 produite par le groupe Italcimenti, est conforme à la norme EN 934-2. Le superplastifiant est introduit, selon les indications du producteur, dans l'eau de gâchage à des teneurs entre 0,2 et 3 kg pour 100 kg d'eau. Ses caractéristiques physico-chimiques sont rapportées dans le **tableau IV-17**.

Tableau IV-17. Caractéristiques physico-chimiques du superplastifiant Cimfluid 2002.

Masse volumique à 20 °C (kg/M3)	1100
PH	7±1
% d'eau	65
% d'extrait sec	35±1,7
% de Cl	< 0,1
% de Na ₂ O équivalent	< 3,2

III.2. FORMULATION DES BÉTONS :

Dans le but de formuler un béton de classe d'affaissement S4, qui a été étudié dans le même laboratoire par Mohamed [MOH 11b], nous avons adopté la même formulation pour la fabrication de nos bétons tout en vérifiant la compatibilité de la formulation en fonction de l'affaissement. La formulation a été obtenue par la méthode de Dreux-Gorisse, les quantités initiales calculées par le même auteur sont représentées dans le **tableau IV-18**.

Tableau IV-18. Formulation adoptée pour 1 M³ de béton [MOH 11b] :

Ciment (Kg)	Eau (l)	E/C	Superplastifiant en % de liant	Superplastifiant en Kg	Sable (0/5 mm)(kg)	Gravier (5/20mm) (kg)	G/S
350	164	0,47	0,54	1,89	720	1065	1,5

- Cahier des charges :

- Classe de résistance : 25/30 MPa
- Classe de consistance : S4 (16 à 21 cm d'affaissement)
- Classe d'exposition : XC1

- Adaptation de la formulation avec nos deux ciments, CEM I (témoin) et CEM II-10% :

Un essai préliminaire selon la même formulation du tableau IV-18 n'a pas abouti à la même classe d'affaissement S4, du fait qu'on utilise des ciments différents. Afin d'augmenter la fluidité des bétons, tout en gardant la même quantité d'eau pour éviter le risque d'augmentation de la porosité survenue par l'augmentation du volume d'eau, on a opté pour l'augmentation de la quantité du superplastifiant d'une manière itérative jusqu'à l'obtention d'un affaissement entre **16 et 21 cm**, équivalent à la classe d'affaissement désirée **S4**. La quantité finale retenue pour le superplastifiant (Tab. IV-18) a été **3 kg/M³**.

III.3. RESULTATS ET DISCUSSIONS :**III.3.1. A l'état frais des bétons :**

A la sortie du malaxeur, l'affaissement des deux bétons a été mesuré par le cône d'Abrams. Le béton B_{témoin} a été plus fluide avec 20,5 cm (contre 19,5 pour le B1), cela peut être lié directement à la présence de l'argile calcinée dans le béton B1. Comme c'est déjà vu pour les mortiers, en présence de l'argile, le béton devient plus ferme, car l'argile, et du fait de sa calcination absorbe l'eau destinée à l'hydratation.

L'écoulement différé des bétons a été suivi par la mesure de l'affaissement en fonction du temps, dont les résultats sont présentés dans la **figure IV-55**. Il apparaît qu'avec le temps les deux variantes de bétons perdent leurs fluidités, après 30 minutes, la classe d'affaissement n'est plus maintenue. La vitesse de perte d'écoulement du béton B₁ a été plus importante que celle du B_{témoin}. Ceci peut s'expliquer par le fait que la présence de l'argile calcinée absorbe l'eau d'hydratation. En l'absence de toute réactivité pouzzolanique imminente et en plus de l'effet de dilution (manque de clinker), l'argile ne semblait qu'un retardateur d'hydratation.

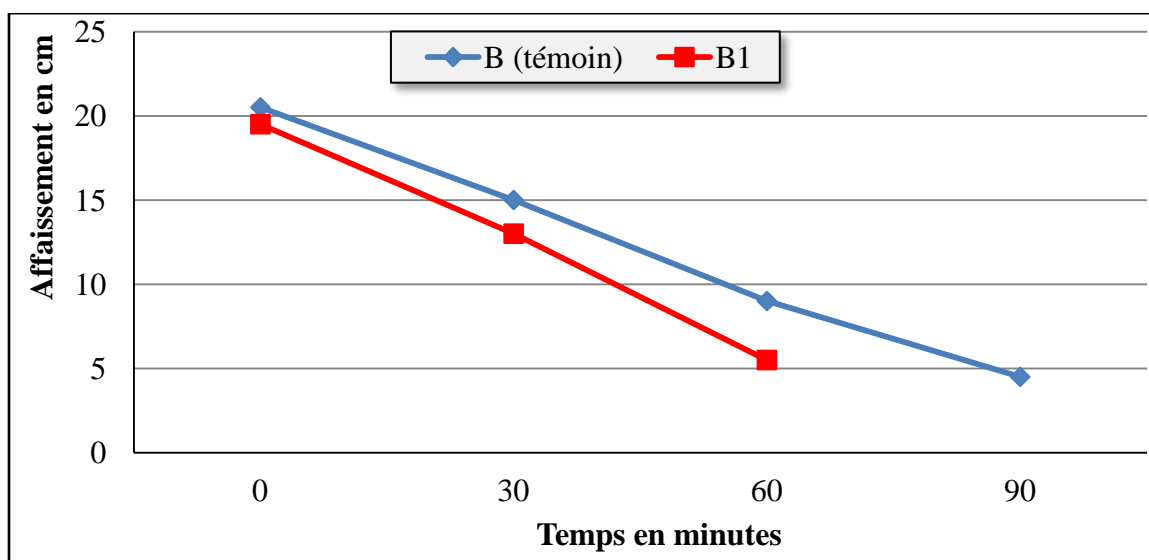


Fig. IV-55. Evolution de l'affaissement des 2 bétons dans le temps.

III.3.2. Evolution des résistances mécaniques a la compression :

Les résultats obtenus pour les résistances mécaniques à la compression effectuées sur des éprouvettes de 11*22 cm des deux variantes de béton (Fig. IV-56), montrent une augmentation de la résistance avec le temps et une légère supériorité dans toutes les échéances du béton témoin vis-à-vis le béton B1. A 7 jours, la résistance du béton Témoin a dépassé celle du B1 à 12,5%, ce qui peut être attribué au manque de clinker et la lenteur de l'activité pouzzolanique dans le ciment du B1, comme c'est déjà évoqué dans les essais sur mortier. A 28 jours, l'activité pouzzolanique est déclenchée et l'écart n'est que 2,29%, tandis qu'il s'élève de nouveau à 6,61% au bout de 90 jours en faveur du béton Témoin.

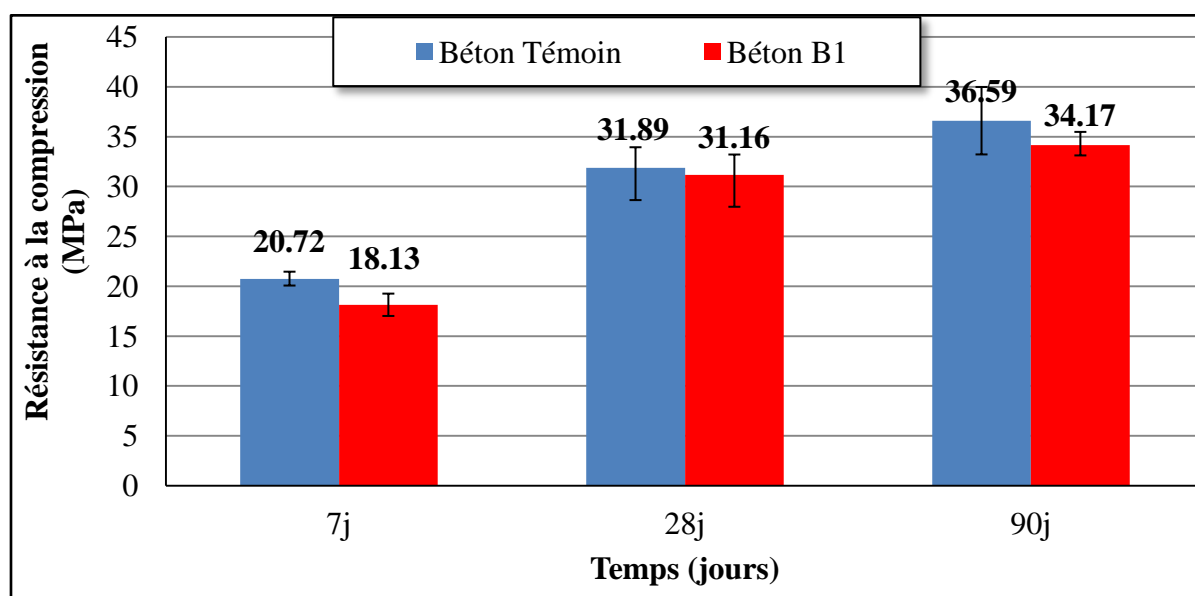


Fig. IV-56. Evolution des résistances à la compression des 2 bétons dans le temps.

Ces résultats peuvent servir comme témoin sur le potentiel pouzzolanique de l'ajout, et surtout son aptitude, en tant qu'ajout actif, à modifier favorablement la matrice cimentaire en aboutant à des résistances mécaniques proches de celles obtenues par le ciment CEM I.

III.3.3. Propriétés physiques :

Les valeurs de porosimétrie, calculées par la formule (IV-13) et représentées sur le **tableau IV-19**, rapportent une augmentation importante de la porosité dans le béton B1 contenant l'argile calcinée par rapport au témoin sans ajout de l'ordre de 24,51%. Ces résultats, identiques à ceux obtenus pour les mortiers CEM I et CEM II-10%, peuvent justifier les résistances obtenues ci-dessus, du fait que le béton B1 contenait plus de pores ce qui a reflété sur sa résistance à la compression qui était un peu plus faible que celle du témoin. La présence de l'argile calcinée dans le béton B1, en tant qu'ajout moyennement actif et moyennement fin, a conduit à la naissance d'une structure plus poreuse et moins compacte, qui peut être attribué à l'absorption d'eau et aux grains grossiers de l'ajout qui n'ont pas participé, du fait de leur taille, dans le processus pouzzolanique.

A partir du même essai, les valeurs de coefficient d'absorption d'eau des deux bétons ont été calculées selon la formule (IV-14). Il est nettement clair que le béton B1 avait un coefficient d'absorption supérieur à celui trouvé pour le témoin, synonyme d'une structure plus poreuse, l'écart a été 28.42% en faveur du béton B1. Les résultats de cet essai, en complément de ceux de la porosimétrie à l'eau, confirment que le béton B1 englobait une structure poreuse un peu plus importante que celle du témoin. Ces pores occupés initialement par l'air, ont permis aux molécules d'eau d'agglomérer dans le béton B1 d'une façon plus remarquable que le témoin, d'où un coefficient d'absorption un peu plus important. L'origine de ces pores reste en lien avec les grosses particules de l'ajout (de diamètre supérieur à 40 μm selon Chinj Melo [CHI 04]) et qui n'ont pas participé dans l'hydratation secondaire (pouzzolanique) du ciment. On rappelle que les densités à l'état durci des deux bétons, calculées selon la norme NF P-18 459 ont été **2180 kg/M³** pour le béton B1 et **2246 kg/M³** pour le témoin à cause de la différence des densités entre le clinker et l'argile.

Tableau IV-19. Propriétés physiques des bétons.

Bétons	Porosité	Coefficient d'absorption à 44h (%)	Densité (Kg/M ³)
Témoin	12,81 $\pm 0,12$	5,70 $\pm 0,06$	2246 $\pm 0,007$
B1	15,95 $\pm 1,54$	7,32 $\pm 0,83$	2180 $\pm 0,028$

III.3.4. Propriétés thermiques :

Des échantillons identiques à ceux soumis à l'essai de porosimétrie à l'eau, ont été utilisés pour la réalisation de cet essai de conductivité et diffusivité thermique. L'essai réalisé sur un appareil Hot Disk TPS 1500, nous a permis d'obtenir les résultats montrés sur le **tableau IV-20**.

En matière de conductivité thermique, le béton B1 était un peu moins conducteur que le béton Témoin, plusieurs paramètres peuvent être à l'origine de ces résultats. Tout d'abord, les argiles sont connues par leur faible conductivité et leur utilisation avantageuse dans les constructions en tant qu'isolant thermique. Après calcination, les espaces interfoliaires de l'argile s'agrandissent, cela permet à sa microstructure de s'écarter, en laissant ces espaces occupés par les molécules d'eau ou d'air, ce qui mène à une réduction dans la conductivité thermique. Avec ceci, l'eau absorbée par les grains grossiers de l'ajout et qui n'ont pas participé à la réaction pouzzolanique, va s'échapper après évaporation en laissant des micro pores capables d'augmenter la porosité du matériau (ce qui a été déjà trouvé), et de réduire sa conductivité thermique (ce qu'on vient d'obtenir).

Quant à la diffusivité thermique, le comportement est un peu inversé. Le béton B1 avait présenté une diffusivité un peu plus supérieure à celle du témoin, dont l'écart n'était que 3,46 %. La justification de ces résultats réside dans la formule utilisée pour le calcul de la diffusivité thermique qui a l'allure suivante :

$$D = \lambda / C \cdot \rho \quad (IV-16)$$

Avec :

- D (m^2/s) : Diffusivité thermique du matériau.
- λ ($W/m.K$) : Conductivité thermique du matériau.
- C ($J/Kg.K$) : Capacité thermique massique du matériau.
- ρ (kg/m^3) : masse volumique du matériau.

A partir des résultats du **tableau IV-20**, il semblait que la diffusivité thermique du B1, calculée selon l'équation (IV-16), a un peu augmenté, par rapport au témoin, car sa masse volumique a été légèrement inférieure. Ceci peut s'expliquer par la présence d'une structure plus poreuse, dans le B1, due à la présence de l'argile, et notamment ses grosses particules, par rapport au béton témoin. Ces pores ont empêché la chaleur à se propager, d'où la diffusivité thermique, qui présente le pouvoir d'accumuler la chaleur, a augmenté. Les résultats obtenus pour la caractérisation des propriétés thermiques des deux bétons, nous ont

permis de confirmer les résultats obtenus pour les propriétés mécaniques et physiques des deux bétons et d'identifier cet effet défavorable qu'a exercé les gros grains de l'argile sur les propriétés du béton B1.

Tableau IV-20. Propriétés thermiques des bétons.

Bétons	Conductivité thermique (W/mk)	Diffusivité thermique (mm ² /s)
Témoin	2,256 ^{±0,191}	1,423 ^{±0,21}
B1	1,878 ^{±0,203}	1,473 ^{±0,088}

III.3.5. Effet des hautes températures :



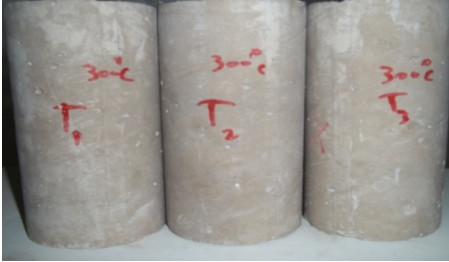





III.3.5.1. Evaluation visuelle des dégradations sur les éprouvettes des bétons chauffés :

Après chaque cycle de chauffage – refroidissement, des images ont été prises sur les éprouvettes des deux bétons. L'objectif a été d'identifier visuellement l'effet des températures des différents cycles sur les matériaux en matière de propagation des fissures ou d'écaillage, du fait qu'aucun éclatement n'a été enregistré.

Selon les images présentées dans le **tableau IV-21**, les cycles thermiques à 150 et 300 °C n'ont présenté aucune influence sur les deux bétons et aucune fissuration n'a été enregistrée. C'est plutôt à partir de 450 °C que les fissures ont commencé d'apparaître. Les images illustrent un système de fissuration dans toutes les directions et pour les deux bétons. Sous cette température (450 °C), les fissures ont été concentrées surtout au milieu des éprouvettes, contrairement aux extrémités où on a localisé moins de fissures. L'origine de ces fissures est certainement les déformations thermiques que les matériaux ont subies.

Sous la température de 600 °C, les bétons ont présenté une macrostructure plus affectée, les fissures ont été plus denses, plus larges et plus profondes. L'augmentation de la pression thermique sous cette température a provoqué l'apparition de quelques points d'écaillage sur les surfaces des échantillons. La distribution des fissures a été uniforme, et toutes les zones des éprouvettes ont été affectées. On peut dire que les deux bétons ont été endommagés d'une manière quasi identique par l'effet de ces cycles thermiques, et leurs macrostructures ont présenté le même comportement vis-à-vis de la fissuration.

Tableau IV-21. Comparaison visuelle entre les différents cycles de chauffage.

Température	Béton Témoin	Béton B1
150 °C		
300 °C		
450 °C		
600 °C		

III.3.5.2. Perte de résistance :

Pour les deux variantes de béton, les essais de résistance à la compression après refroidissement (résistance résiduelle) ont été réalisés afin de mettre en évidence l'influence de chaque cycle de chauffage - refroidissement sur le comportement mécanique des deux matériaux. Après refroidissement, les éprouvettes ont été sorties du four, préparées (surfaçage de leurs deux faces) puis mises sous la presse. Les résultats obtenus sont présentés sur le [tableau IV-22 et la figure IV-57](#).

Tout d'abord, on remarque la diminution progressive de la résistance résiduelle à la compression avec l'augmentation de la température pour les deux bétons. Ceci est dû à l'endommagement des matériaux, du fait de la déshydratation et la fissuration de leurs matrices en fonction du chargement thermique appliqué. Avec l'augmentation de la température, les bétons sont devenus plus déformables, notamment à 600 °C, où ils ont perdu près de 90% de leurs résistances initiales.

Sous la température de 150 °C nous avons enregistré une diminution de résistance de l'ordre de 5,83% pour le béton Témoin et de l'ordre de 5,17% pour celui de B1. Comme il n'y a pas lieu de parler dans cette température de la décomposition des hydrates liants, ces affaiblissements peuvent être liés uniquement aux pressions internes exercées par la vapeur d'eau. Il est à noter que la dilatation thermique de l'eau entre 100 et 150 °C peut entraîner un écartement des feuillettes de C-S-H, ce qui affecte leur liaison et conduit à l'apparition de micro-défauts facilitant le glissement [\[MOR 10, HAN 09\]](#). A cette température, le béton Témoin a perdu plus de résistance, probablement parce qu'il contenait plus d'eau libre que le B1 qui a exploité une partie de cette eau libre dans le processus pouzzolanique de son ajout.

Après exposition à 300 °C, les pertes de résistances étaient plus remarquables et elles atteignaient 19,19% et 24,61% pour le béton témoin et le béton B1 respectivement. Ces pertes peuvent avoir comme origine le départ de la totalité de l'eau libre dans les bétons ainsi que celle qui a été initialement liée aux hydrates. Cette eau chimiquement liée passe à l'état libre et peut s'échapper en fonction de la porosité du béton [\[ALB 95\]](#), ce qui explique la différence de la perte de résistance entre les deux bétons, où le béton B1 a eu une porosité initiale plus importante que celle du témoin.

A 450 °C les résistances résiduelles ne présentent que 21,32% et 19,08% des résistances initiales du béton Témoin et béton B1 respectivement. C'est dans cette plage de température que commence la décomposition de la Portlandite selon Hanna [\[HAN 09\]](#), ce qui a causé l'apparition des premières fissures. Du fait de sa taille et sa structure cristalline, la

déshydratation de la Portlandite génère des déformations importantes au sein du matériau, ce qui explique les pertes importantes de résistance. Le béton B1 avait probablement plus de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ provenant de l'argile (après sa calcination) ce qui peut expliquer sa perte de résistance légèrement supérieure à celle du témoin.

Lorsque la température de chauffage a atteint les 600 °C, les résistances résiduelles dans les deux bétons étaient inférieures à 5 MPa. A cette température, la déshydroxylation de la Portlandite a été achevée ce qui a conduit au retrait de la pâte cimentaire, par ailleurs, les granulats ont commencé à se dilater. Ces deux facteurs ont affecté sensiblement l'interface pâte – granulats ce qui a permis l'apparition des déformations et des fissures plus importantes conduisant à des pertes de résistances considérables.

Un autre facteur qui s'avère non négligeable, concerne l'effet des températures sur les granulats que contiennent les deux bétons. Les graviers silico-calcaire utilisés dans la formulation de ces bétons s'affectent par la température en perdant leur eau de constitution avec l'augmentation de la température, ce qui affaiblit leurs résistances et engendre un endommagement aux bétons chauffés et une perte supplémentaire de leurs résistances.

Bien que la tenue des deux bétons sous les différents cycles de chargement thermique soit identique en matière de perte de résistance à la compression et d'endommagement, le béton pouzzolanique B1 avait une endurance un peu plus importante sous la température de 150 °C du fait de la présence de l'argile calcinée en son ciment, par contre, le béton témoin a présenté une tenue un peu meilleure que celle du béton B1 pour les températures supérieures.

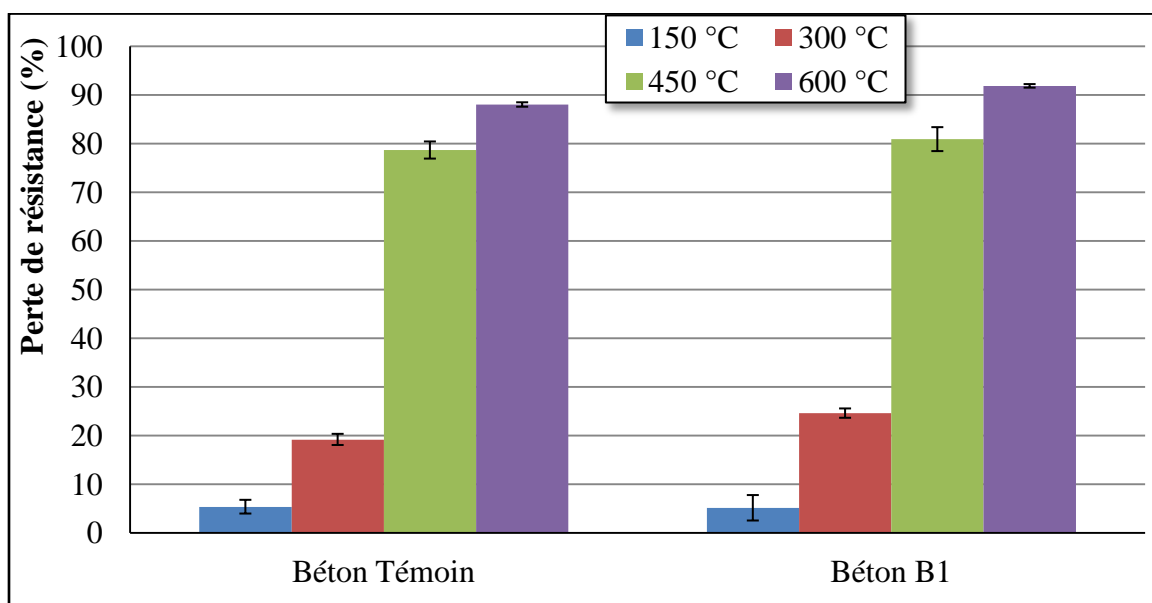


Fig. IV-57. Pertes de résistance enregistrées après les cycles de chauffage.

Tableau IV-22. Effet des hautes températures sur les résistances à la compression des bétons.

Température		20 °C	150 °C	300 °C	450 °C	600 °C
Béton Témoin	Fc (T) en MPa	31,89	30,03	25,77	6,80	3,82
	Facteur d'endommagement*	1	5,83	19,19	78,68	88,02
	Ecart- type	2,11	1,41	1,16	1,76	0,47
Béton B1	Fc (T) en MPa	31,16	29,55	23,49	5,95	2,53
	Facteur d'endommagement*	1	5,17	24,61	80,92	91,87
	Ecart- type	2,08	2,6	0,96	2,46	0,36

(*) Le facteur d'endommagement ϕ , lié à la perte de résistance, est calculé comme suit :

$$\phi = 100 * [F_c(20\text{ °C}) - F_c(T)] / F_c(20\text{ °C}) \quad (\text{IV-17})$$

III.3.5.3. Perte de masse :

La mesure des masses résiduelles des éprouvettes des deux bétons après les cycles thermiques a montré que les deux bétons ont perdu une partie de leurs poids initiaux après exposition aux différentes températures choisies dans cette étude (Fig. IV-58). On remarque que ces pertes sont en augmentation avec la température d'exposition, et s'approchent de 10% du poids initial après exposition à 600 °C. Il est à noter dans ce contexte, que la grande partie de cette perte est liée au départ de différents types d'eau contenues dans les matériaux. On constate également que les pertes de masse enregistrées pour le béton B1 étaient inférieures à celles du témoin pour les basses températures (150 et 300 °C), inversement à ce qui a été constaté pour les températures plus hautes (450 °C et 600 °C), malgré que les deux variantes de béton avaient initialement les mêmes formulations, notamment les rapports E/C.

L'augmentation de la perte de masse avec la température des cycles peut s'expliquer par la nature de l'eau qui s'échappe sous chaque température. Au bout de 150 °C, c'est l'eau libre qui n'a pas participé dans le processus d'hydratation qui s'évapore. Cette eau qui peut présenter jusqu'à 50% de la quantité totale d'eau utilisée dans la formulation, selon la formule de Bogue, d'où les résultats obtenus montrent que le béton B1 avait un peu moins d'eau libre probablement du fait de la présence de l'argile calcinée qui a exploité un peu plus d'eau pour sa réaction pouzzolanique.

Sous 300 °C, les pertes de masse étaient presque identiques (3,36 pour le témoin et 3,34 pour le B1). Cette perte est due selon Nomowé [ALB 95] à la déshydratation du C-S-H, qui semblait identique pour les deux bétons. La température de 450 °C a causé des pertes de masse plus importantes de l'ordre de 8% de la masse initiale. A cette température la

Portlandite commence à perdre son eau après sa déshydroxylation ce qui augmente la quantité d'eau évaporée et donc la perte de masse.

Les pertes les plus importantes ont été enregistrées, pour les deux bétons, après exposition à 600 °C, elles étaient 8,80% et 8,95% pour le témoin et le béton B1 respectivement. Les pertes enregistrées présentent une valeur qui dépasse la quantité initiale d'eau dans les deux bétons (8,13%) ce qui donne l'impression que toute l'eau est perdue ainsi qu'une perte supplémentaire engendrée par la décomposition d'autres matériaux dans les bétons, notamment les granulats, qui peuvent contenir de l'eau présentant jusqu'à 20% de leur masse.

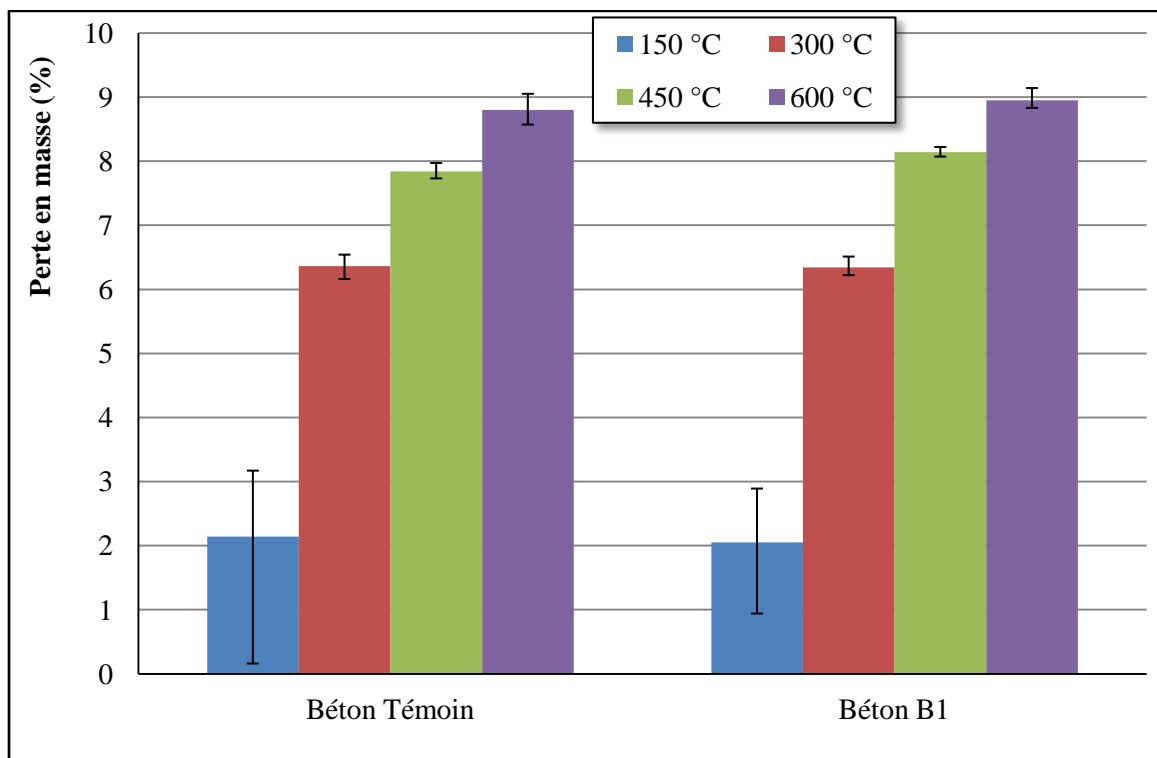


Fig. IV-58. Pertes de masse enregistrées après les cycles de chauffage.

Tableau IV-23. Effet des hautes températures sur la masse des bétons.

Température		20 °C	150 °C	300 °C	450 °C	600 °C
Béton Témoin	Facteur d'endommagement*	1	2,14	6,36	7,84	8,80
	Ecart- type	/	0,84	0,17	0,13	0,25
Béton B1	Facteur d'endommagement*	1	2,05	6,34	8,14	8,95
	Ecart- type	/	1,03	0,18	0,08	0,12

(*) Le facteur d'endommagement ξ , lié à la perte de masse, est calculé comme suit :

$$\xi = 100 * [M (20 \text{ °C}) - M (T)] / M (20 \text{ °C}) \quad (\text{IV-18})$$

Conclusion :

Cette partie a concerné la valorisation de notre pouzzolane artificielle (argile calcinée à 700 °C-5h) dans la fabrication d'un béton pouzzolanique fluide. A partir des résultats obtenus, les conclusions suivantes peuvent être tirées :

- La capacité d'absorption de l'argile calcinée a influé sur la fluidité du béton dès sa sortie du malaxeur. Avec le temps le B1 a perdu son écoulement plus vite que le témoin.
- A jeune âge comme à long terme, la résistance à la compression du B1 a été légèrement inférieure à celle du témoin. Malgré son pouvoir pouzzolanique (prouvé à travers l'évolution des hydrates dans la section précédente), l'argile calcinée n'a pas pu aboutir à des résistances plus importantes. Les grains grossiers de l'argile ainsi que la structure, généralement, poreuse du béton, sont probablement à l'origine de ces résultats.
- L'influence de l'argile calcinée sur la microstructure du béton B1, par rapport au témoin, a été plus évidente lors des essais physiques et thermiques effectués. La finesse du matériau ainsi que son absorption ont, probablement, causé la naissance d'une structure plus poreuse, ce qui est en accord avec les résultats de réponse mécanique.
- Face aux hautes températures, les deux bétons ont connu des dégradations visuelles et en matière de perte de résistance et de poids. Bien que les dégradations du béton B1 aient été un peu plus importantes, l'endommagement des deux bétons n'a pas été le même. Contrairement aux températures de 450 °C et 600 °C, le béton B1 a été le moins endommagé sous 150 °C et 300 °C.
- Avec 10% de substitution, le béton pouzzolanique formulé à partir de cette argile calcinée a pu atteindre des performances très proches de celles du béton témoin sans ajout.

CONCLUSION GENERALE :

Conclusion générale :

Ces travaux de thèse ont été menés dans le but d'étudier le potentiel pouzzolanique d'une argile, abondante et peu exploitée, dans la région de M'sila. La composition minéralogique du matériau semblait défavorable, du fait qu'il contenait beaucoup de carbonates (46%), très peu de phyllosilicates (29%) et exempt du Kaolin. De même, l'argile n'avait que 47% de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{F}_2\text{O}_3$, selon sa composition chimique, ce qui est en dessous des valeurs prescrites par les normes en vigueur (ASTM C-618 et NF P18-513), pour qu'un matériau soit pouzzolanique.

En réalité, la faible teneur de l'argile en phyllosilicates (fournisseurs de SiO_2 et Al_2O_3 réactifs après leur déshydroxylation) ne doit pas négliger la pouzzolanité de cette argile. Dounia [DOU 05] et Vegas [VEG 14] ont montré que les boues de l'industrie papetière, contenant seulement 22% de Kaolinite contre plus de 69% de calcite, peuvent aboutir à des pouzzolanes artificielles de réactivité impressionnante. D'autre part, Rodriguez [ROD 13] a prouvé qu'on peut obtenir une pouzzolane de bonne réactivité, à partir des sédiments d'un barrage algérien, bien que sa teneur du matériau en ces oxydes ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{F}_2\text{O}_3 = 49\%$) n'atteint pas les minimas (70%) imposés par les normes citées ci-dessus.

Il est connu que ces additions réagissent dans la matrices sur deux plans distincts : le premier, d'ordre chimique, est lié à leur pouvoir de réagir avec la chaux issue de l'hydratation du ciment pour produire des nouveaux composants liants (C-S-H, CAH et CASH). Quant au second, d'ordre chimique, il est attribué à leur finesse, qui leur permet d'acquérir un effet de filler, en conduisant à une matrice plus dense, plus compacte et plus résistante. Dans ce travail, la finesse de notre argile a été choisie entre 3500 et 4000 cm^2/g , ce qui est très proche de la finesse du clinker. Ce choix a été adopté pour deux raisons : (i) pour minimiser l'effet de la pouzzolanité physique de l'argile en faveur de sa réactivité chimique, (ii) pour que l'étude soit projetée sur les procédures de fabrication du ciment dans les usines, où le clinker et l'addition sont Co-broyés et donc de finesses très proches.

A partir de ces données, deux objectifs ont été fixés. Nous avons voulu exploiter cette argile comme ajout à caractère pouzzolanique pour produire soit disant un éco-ciment. L'incorporation du matériau à l'avantage de réduire les émissions de CO_2 occasionnées par la fabrication du ciment, d'où l'aspect environnemental de la recherche. Le deuxième objectif a été purement scientifique. Nous avons cherché à travers cette thèse de dévoiler les secrets et les mécanismes qui entourent l'élaboration des pouzzolanes artificielles par calcination des argiles, tous types d'argile.

Comme ils existent plusieurs types de traitements, le procédé thermique a été adopté dans ce travail. Il a fallu que la calcination de l'argile soit optimale de telle sorte que sa déshydroxylation soit optimale et sa décarbonatation soit minimale. Au vue de tous les résultats obtenus, en matière du TTh optimal, taux de substitution idéal et performances des matériaux pouzzolaniques formulés (mortiers et bétons) sous conditions normales et extrêmes de températures (hautes températures et gel – dégel), les conclusions suivantes peuvent être tirées :

- La déshydroxylation complète de l'argile n'est possible qu'après 5 heures de traitement thermique sous 700 °C.
- La présence des carbonates a influé sur le choix du TTh optimal. Tous les TTh au delà de 800 °C ont causé une décarbonatation importante. Pour cela, ces TTh ne semblaient pas bénéfiques.
- L'activité pouzzolanique de l'argile totalement déshydroxylée se traduit par une augmentation dans la résistance mécanique à la compression et l'indice d'activité. Ces performances pouzzolaniques ont conduit également à une augmentation dans la teneur des mortiers en C-S-H et une diminution dans leur teneur en Portlandite.
- L'utilisation d'une argile non traitée ou traitée au dessous de la température de déshydroxylation n'a abouti qu'à une baisse de résistance mécanique et des C-S-H produits.
- Les TTh à 800 °C ont abouti à des résistances mécaniques et des teneurs en C-S-H remarquables. L'inconvénient de ces TTh c'est qu'ils augmentent la décarbonatation de l'argile, d'où un excès de Portlandite a été constaté ce qui influe sur la durabilité des mortiers.
- Traitée à 1000 °C-2h, l'argile totalement décarbonatée, n'a pas abouti à une augmentation de résistance ni de la teneur en C-S-H. Cette argile, exempte de toute pouzzolanité chimique, a probablement connu une recristallisation.
- Face aux hautes températures, l'ajout pouzzolanique a permis de limiter la dégradation du mortier en matière de perte de masse et de résistance.
- Le traitement thermique de l'argile à 700 °C-5h a été l'optimal du fait qu'il a abouti à une déshydroxylation maximale et une décarbonatation minimale. Ce TTh a favorisé l'augmentation de résistance, la teneur en C-S-H et la consommation de Portlandite.
- Le taux de substitution du clinker par l'argile calcinée a considérablement affecté les caractéristiques testées des ciments anhydres. Bien que la finesse des ciments (SSB)

ait été en augmentation avec leur teneur en ajout, la masse volumique et la composition chimique ont évolué inversement.

- Selon les résultats des essais menés sur des pâtes de ciment, l'argile calcinée a eu un effet sur la demande en eau et le temps de prise des différentes variantes. L'ajout, possédant une importante propriété d'absorption d'eau, a causé une augmentation du rapport E/C. Il a causé également une modification dans le processus d'hydratation des ciments et leurs temps de prise. La finesse de l'ajout et son pouvoir absorbant ont été les facteurs dominants lors de cet essai.
- A travers son incorporation dans le ciment, les mortiers normalisés confectionnés ont manifesté deux phénomènes distincts. Le premier, lié à la finesse de l'ajout, a affecté favorablement l'évolution de la résistance mécanique à jeune âge des mortiers (effet de remplissage). Le deuxième, causé par l'absorption d'eau que manifeste l'ajout, a contribué défavorablement dans les propriétés mécaniques étudiées. Bien que le ciment CEM II-10% soit de performances très proches de celles du CEM I, les variantes à 15% et 20% d'ajout ne l'est pas.
- L'activité pouzzolanique de l'ajout n'a pas été détectée qu'à partir de 28 j, et pour une teneur de 10%. Pour les teneurs de 15% et 20% le haut rapport $[(Si + Al)/Ca^{2+}]$ n'a pas permis une meilleure production des hydrates de synthèse.
- L'argile calcinée a également affecté les propriétés de transfert des mortiers. Grace à son pouvoir absorbant, l'argile a abouti à des mortiers de plus en plus poreux
- Face aux conditions de chargement cyclique de gel – dégel, la variante de ciment contenant 10% d'argile calcinée a présenté les meilleurs comportements vis-à-vis du témoin. Au-delà de ce taux de substitution, les endommagements des mortiers testés ont été de plus en plus remarquables.
- Le taux optimal de substitution du clinker par l'argile calcinée à 700 °C-5h est 10%.
- En termes de béton, le béton pouzzolanique formulé a présenté des performances mécaniques, physiques et thermiques légèrement inférieures à celles obtenues pour le béton témoin. Le comportement de l'argile calcinée dans une matrice de béton n'a pas été assez remarquable comme pour les mortiers.

Le bilan qu'on peut annoncer pour cette valorisation, suite à la caractérisation de l'argile et l'étude des différentes caractéristiques des matériaux pouzzolaniques obtenus, c'est qu'on peut obtenir une pouzzolane artificielle en calcinant cette argile à 700 °C-5h. Sa substitution à 10% permet d'obtenir un éco-ciment qui peut conduire à des matériaux pouzzolaniques performants [SIL 16].

D'autre part, cette investigation nous a permis de dire que : oui, on peut obtenir une pouzzolane artificielle à partir de n'importe quelle argile. La condition principale, c'est qu'elle peut fournir, après n'importe quel type de traitement, des composants SiO_2 et Al_2O_3 réactifs, permettant le déclenchement des réactions pouzzolaniques. Ces oxydes réactifs ne sont fournis que par les minéraux phylliteux que peut comporter l'argile. A l'état brut des phyllosilicates, aucune réactivité pouzzolanique n'est attendue, c'est après la transition de leur phase cristallisée en une phase plus ou moins amorphe (après déshydroxylation) que l'obtention de ces composants réactifs soit possible. Cependant, le degré d'activité de ces matériaux se diffère d'une argile à l'autre, et est lié à plusieurs paramètres, citons :

- ✓ Le taux des phyllosilicates dans le matériau, ainsi que leur type.
- ✓ Sa composition chimique.
- ✓ Sa finesse.
- ✓ Le taux de sa déshydroxylation.
- ✓ Son état de désordre (Amorphisation)

A la suite de ce travail, quelques perspectives peuvent conduire à plus d'éclaircissement sur les performances de nos matériaux pouzzolaniques (pâtes, mortiers et bétons), à savoir :

- Les tests chimiques de pouzzolanité (Frattini, chaux saturée, etc.).
- Les tests de durabilité à moyen et long terme.
- Les tests mécaniques de fatigue, de fluage, etc.
- L'augmentation de la finesse de l'argile.
- Le traitement de l'argile par d'autres procédés (Chimique, mécanique, etc.).
- Une étude sur l'adhérence de ces matériaux à l'acier.
- Une étude économique (Calcination-substitution)

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES:

- [ABD 05] H. ABDUL RAZAK, H.S. WONG. «Strength estimation model for high-strength concrete incorporating metakaolin and silica fume». *Cement and Concrete Research*, V 35, 2005, P 688– 695.
- [ADN 03] C. ADNAN. «Characteristics of pastes from a Portland cement containing different amounts of natural pozzolan». *Cement and Concrete Research*, V 33, 2003, P 585–593.
- [AGH 14] A. M. AGHABAGLOU, G. I. SEZER, K. RAMYAR. «Comparison of fly ash, silica fume and metakaolin from mechanical properties and durability performance of mortar mixtures view point». *Construction and Building Materials*, V 70, 2014, P 17–25.
- [AGU 13] A.S. AGUILAR, J.P. MELO, F.H. OLIVARES. «Microstructural analysis of aerated cement pastes with fly ash, metakaolin and sepiolite additions». *Construction and Building Materials*. V 47, 2013. P 282–292.
- [AHM 03] Ahmed GMIRA. «Etude texturale et thermodynamique d’hydrates modèles du Ciment». Thèse de doctorat, Université d’Orléans, 2003.
- [AKL 11] Akli YOUNCI. « Carbonatation de bétons à forts taux de substitution du ciment par des additions minérales ». Thèse de Doctorat, Université de la Rochelle, 2011.
- [ALA 00] B. ALAIN, A. ROSELY, I. LIGUORI. «Caractérisation par analyse thermique de la constitution cristalochimique de diverses chlorites zincifères». *Earth and planetary sciences*, V 330, 2000, P 496 – 472.
- [ALB 95] Albert NOUMOWÉ. « Effet de hautes températures 20-600°C, sur le béton. Cas particulier du BHP ». Thèse de Doctorat, INSA de Lyon, 1995.
- [ALB 13] S. A. ALBERTO, P. M. JAVIER, H. O. FRANCISCO. «Microstructural analysis of aerated cement pastes with fly ash, metakaolin and sepiolite additions». *Construction and building materials*, V 47, 2013, P 282-292.
- [ALE 14] M. ALEKSANDRA, Z. MIODRAG. «Preparation of pozzolanic addition by mechanical treatment of kaolin clay». *International journal of mineral processing*. V 132, 2014, P 59-66.
- [AME 09] Ameer El Amine HAMAMI. «Vers une prédiction de la perméabilité au gaz à partir de la composition des matériaux cimentaires». Thèse de doctorat. Université de la Rochelle 2009. P 62-63.
- [ANI 04] Anissa BESSA. « Etude de la contribution des additions minérales aux propriétés physiques, mécaniques et de durabilité des mortiers » Thèse de doctorat. Université de Cergy Pontoise. 2004. P 105 -112.
- [AND 13] S. ANDREJKOVICOVA, A. L. VELOSA, F. ROCHA. «Air lime–metakaolin–sepiolite mortars for earth based walls». *Construction and Building Materials*, V 44, 2013. P 133–141.
- [ANT 12] M. ANTONI, J. ROSSEN, F. MARTIRENA, K. SCRIVENER. «Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone». *Cement and Concrete Research*, V 42, 2012, P 1579–1589.
- [BAH 13] Bahia RABHI. « Evaluation des propriétés réfractaires et cimentaires du kaolin de Djebel Debbagh » Thèse de doctorat, Université de Boumerdes. 2013. P 117-120.
- [BAR 14] M.M. BARBERO-BARRERAA, A. GARCIA-SANTOSB, F.J. NEILA-GONZALEZ. «Thermal conductivity of lime mortars and calcined diatoms. Parameters

influencing their performance and comparison with the traditional lime and mortars containing crushed marble used as renders». *Energy and Buildings*. V 76, 2014, P 422–428.

[BEN 07] Benjamin BROTENBERG. « Modélisation multi-échelles du comportement de l'eau et des ions dans les argiles ». Thèse de doctorat, Université de Paris 6. 2007, P 10.

[BEN 08] F.G. BENNADJI, B. BENEU, J.P. LAVAL, P. BLANCHART. « Structural transformations of Muscovite at high temperature by X-ray and neutron diffraction ». *Applied Clay Science*. V 38, 2008. P 259-267.

[BEN 08b] Benia MOUNIR. « Influence de la surface spécifique des ciments aux ajouts minéraux sur le comportement mécanique du mortier et du béton à base des matériaux locaux ». Thèse de Magister, Université de M'sila. 2008.

[BEN 15] F. K. A. BENSLAFA, D. KERDAL, M. AMEUR, B. MEKARTA, A. SEMCHA. « Durability of mortars made with dredged sediments ». *Procedia Engineering*. V 118, 2015. P 240 – 250

[BIB 08] M. BIBI, M. A. CHIKOUCHE, K. AIT TAHAR. « Influence des ajouts d'argiles gréseuses et / ou vaseuses sur les propriétés des matériaux cimentaires ». *Matériaux et Techniques*, V 96, 2008, P 165–172.

[BIC 09] C. BICH, J. AMBROISE, J. PERA. « Influence of degree of dehydroxylation on the pozzolanic activity of metakaolin », *Applied Clay Science*, V 44. 2009, P 194–200.

[BIN 11] Z. BINSHENG. « Effects of moisture evaporation on fracture properties of high performance concrete subject to high temperatures ». *Fire safet journal*, V 46, 2011, P 543-549

[BOU 05] Boucif BELHACHEMI. « Influence de la surface spécifique Blaine sur les résistances d'un ciment pouzzolanique ». Colloque CMEDIMAT 2005.

[BRI 14] F. BRICE, W. NGOUANA. « Modélisation moléculaire de l'hydratation, de la structure, et de la mobilité des ions et de l'eau dans l'espace interfoliaire et à la surface d'une argile smectitique ». Thèse de doctorat, Université de Nantes 2014. P 38.

[BUC 09] A. BUCHWALD, M. HOHMANN, K. POSERN, E. BRENDLER. « The suitability of thermally activated illite/smectite clay as raw material for geopolymer binders ». *Applied Clay Science*. V 46, 2009. P 300–304.

[CAG 09] B. CAGLAR, B. AFSIN, A. TABAK, E. EREN. « Characterization of the cation-exchanged bentonites by XRPD, ATR, DTA/TG analyses and BET measurement ». *Chemical Engineering Journal*. V 149, 2009. P 242–248.

[CAM 10] Camille MAGNIONT. « Contribution à la formulation et à la caractérisation d'un éco matériau de construction à base d'agro ressources ». Thèse de doctorat. Université de Toulouse III. 2010.

[CAS 04] M CASTELLOTE, C, ALONSO, C. ANDRADE, X. TIRILLAS, J. CAMPO. « composition and microstructural changes of cement pastes upon heating, as studied by neutron diffraction ». *Cement and concrete research*, V 34, 2004, P 1633-1644.

[CAS 09] F. CASSAGNABÈRE, G. ESCADEILLAS, M. MOURET. « Study of the reactivity of cement/metakaolin binders at early age for specific use in steam cured precast concrete ». *Construction and Building Materials*, V 23, 2009, P 775–784.

[CHA 94] M. CHABANNET. « Gel interne de matrice cimentaire sous sollicitation mécanique: Intérêt du métakaolin ». Thèse de Doctorat, INSA de Lyon, 1994.

[CHA 10] R. CHAID, R. JAUBERTHIE, A. BOUKHALED. « Effet de l'ajout calcaire sur la durabilité des bétons », *Lebanese Science Journal*, V 11, N 1, 2010. P 91- 103.

- [CHA 06] A. CHAKCHOUK, B. SAMET, T. MNIF. «Study on the potential use of Tunisian clays as pozzolanic material». *Applied Clay Science*, V 33, 2006, P 79–88.
- [CHA 09] A. CHAKCHOUK, L. TRIFI, B. SAMET, B. SAMIR. «Formulation of blended cement: Effect of process variables on clay pozzolanic activity». *Construction and Building Materials*, V 23, 2009, P 1365–1373.
- [CHA 95] H. CHANGLING, O. BJARE, M. EMIL. «Pozzolanic reactions of six principal clay minerals: activation, reactivity assessments and technological effects». *Cement and concrete research*, V 25, 1995, P 1691-1702.
- [CHA 96] H. CHANGLING, M. EMIL, O. BJARNE. «The treatment and pozzolanic activity of sepiolite». *Applied Clay Science*. V 10, 1996. P 337-349.
- [CHA 00] H. CHANGLING, M. EMIL, O. BJARNE. «Thermal stability and pozzolanic activity of raw and calcined mixed layer mica/smectite ». *Applied clay science*, V 17, 2000, P 141-161.
- [CHI 16] M. A. CHIKOUCHE, E. GHORBEL, M. BIBI, «The possibility of using dredging sludge in manufacturing cements: Optimization of heat treatment cycle and ratio replacement», *Construction and Building Materials*. V 106, 2016, P 330–341.
- [CHI 04] U. CHINJE MELO, N. BILLONG. «Activité pouzzolanique des déchets de briques et tuiles cuites». *African Journal of Science and Technology. Science and Engineering Series* V 5, N 1, 2004, P 92 – 100.
- [CHI 03] P. CHI-SUN, A. SALMAN, A. MIKE, W. YUK L. « Performance of metakaolin concrete at elevated temperatures». *Cement and concrete composites*, V 25, 2003, P 83-89.
- [CHO 16] K.Y. CHOO, K. BAI. «The effect of the mineralogical composition of various bentonites on CEC values determined by three different analytical methods». *Applied Clay Science*. V 126, 2016. P 153–159.
- [CHR 05] Christelle BICH. «Contribution à l'étude de l'activation thermique du kaolin: évolution de la structure cristallographique et activité pouzzolanique». Thèse de doctorat. Insa Lyon 2005.
- [CHU 10] C. CHUL-WOO, S. CHANG-SEON, K. YOUNG-SU. « Chloride ion diffusivity of fly ash and silica fume concretes exposed to freeze–thaw cycles». *Construction and building materials*. V 24. 2010. P. 1739–1745.
- [CIN 11] M. ÇINAR, G. ERSEVER, O. ŞAHBAZ, M.S. ÇELIK. «Sepiolite/calcium interactions in desiccant clay production». *Applied Clay Science*. V 53, 2011. P 386–394.
- [CON 11] C. CONGCONG, D. G. TIMOTHY, D. L. BISH, J. R. MICHALSKI, X. WENQIAN. «Spectroscopic study of the dehydration and/or déshydroxylation of phyllosilicate and zeolite minerals», *journal of geophysical research*, V 116, 2011, P 1-23.
- [CYR 14] M. CYR, M. TRINH, B. HUSSON, G. C. GINESTET. « Effect of cement type on métakaolin efficiency». *Cement and Concrete Research*, V 64, 2014, P 63-72.
- [DIA 04] S. DIAMOND. «The microstructure of cement paste and concrete – a visual primer». *Cement and concrete composites*, V 26, 2004, P 919-933.
- [DJA 12] S. DJAKNOUN, E OUEDRAOGO, A BENYAHIA. « Characterisation of the behavior of high performance mortar subject to high temperatures». *Construction and building materials*, V 28, 2012, P 176-186.

- [DJO 11] G. DJOHAR, L. KACIMI, M. CYR, P. CLASTRES. «Amélioration et étude de l'activité pouzzolanique de certains matériaux d'aluminosilicates naturels». 29^{ème} rencontres de l'AUGC, Tlemcen 29-31 Mai 2011. V 2, P 148-157.
- [DON 10] S. DONATELLO, M. TYRER, C R. CHEESEMAN. «Comparison of test methods to assess pozzolanic activity». Cement and Concrete Composites, V 32, 2010, P 121–127.
- [DOU 05] Dounya CH OUAZANI. «Caractérisation physico-chimique et valorisation en BTP des cendres de l'incinération des boues de papeterie». Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 2005.
- [DRE 98] G. DREUX, J. FESTA. «Nouveau guide du béton et de ses constituants». Edition Eyrolles. Huitième édition. 1998. P : 36.
- [EKK 12] P. Ekkehard, J. B. Henderson. «Characterization of Two Different Clay Materials by Thermogravimetry (TG), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Dilatometry (DIL) and Mass Spectrometry (MS)-12215». WM2012 Conference, February 26 – March 1, 2012, Phoenix, Arizona, USA.
- [ELH 11] K. ELHADI, K. SAID, E. KARIM, S. RAF, D. GEE. «Influence of metakaolin and silica fume on the heat of hydration and compressive strength development of mortar». Applied clay science, V 53, 2011, P 704-708.
- [ERD 07] TK. ERDEM, C. MERAL, M. TOKYAY, TY. ERDOGAN. «Use of perlite as a pozzolanic addition in producing blended cements». Cement and Concrete Composite. V 29, 2007, P 13–21.
- [ERD 13] S. T. ERDOGAN, A. U. SAGLIK. «Early-age activation of cement pastes and mortars containing ground perlite as a pozzolan». Cement and Concrete Composites, V 38, 2013, P 29–39.
- [FAB 07] L. FABIEN, E. K. KIMBERLY. «Influence of Portland cement composition on early age reactions with métakaolin». Cement and Concrete Research. V 37. 2007. P 1411–1417.
- [FAB 04] Fabrice MULLER. Mémoire présenté en vue de l'obtention de L'Habilitation à Diriger des Recherches, Université d'Orléans, 2004.
- [FAB 06] Fabrice SALLES. « Hydratation des argiles gonflantes : séquence d'hydratation multi-échelle détermination des énergies macroscopiques à partir des propriétés microscopiques». Thèse de doctorat. Université de Paris VI. 2006.
- [FAN 99] Y. FAN, S. YIN, Z. WEN, J. ZHONG. «Activation of fly ash and its effects on cement properties». Cement and Concrete Research. V 29, 1999, P 467–472.
- [FAR 01] M. O'Farrell, B. B. Sabir, S. Wild. «Pore size distribution and compressive strength of waste clay brick mortar». Cement and Concrete Composites, V 23, 2001, P 81-91.
- [FAR 06] M. O'Farrell, S. Wild, B. B. Sabir. « Strength and chemical resistance of mortars containing brick manufacturing clays subjected to different treatments ». Cement and Concrete Composites, V 28, 2006, P 790-799.
- [FAY 07] Fayza GRIDI BENNADJI. «Matériaux de mullite à microstructure organisée composés d'assemblages muscovite – kaolinite», Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2007.
- [FER 11] R. FERNANDEZ, F. MARTIRENA, K. L. SCRIVENER. «The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite». Cement and Concrete Research, V41, 2011, P113–122.

- [FRA 07] Franck CASSAGNABERE. « Produits préfabriqués en béton file : vers l'amélioration des performances du matériau pour mieux gérer le procédé de production ». Thèse de doctorat, Université de Toulouse 3, 2007.
- [FRI 97] M. FRIAS, M.I. SGNCHÉZ DE ROJAS. « Microstructural alterations in fly ash mortars: study on phenomena affecting particle and pore size ». Cement and Concrete Research, V 27, 1997, P 619-628.
- [FRI 00a] M. FRIAS, M.I. SANCHEZ DE ROJASA, J. CABRERAB. « The effect that the pozzolanic reaction of metakaolin has on the heat evolution in metakaolin-cement mortars ». Cement and Concrete Research. V 30. 2000. P 209–216.
- [FRI 00b] M. FRIAS, J. CABRERA. « Pore size distribution and degree of hydration of metakaolin-cement paste ». Cement and Concrete Research. V 30, 2000, P 561-569.
- [FRI 02] M. FRIAS ROJAS, J. CABRERA. « The effect of temperature on the hydration rate and stability of the hydration phases of metakaolin–lime–water systems ». Cement and Concrete Research. V 32, 2002, P 133–138.
- [FRI 12] M. FRIAS, R. VIGIL, R. GARCIA, O. RODRIGUEZ, S. GONI, I. VEGAS. « Evolution of mineralogical phases produced during the pozzolanic reaction of different metakaolinite by-product : influence of the activation process ». Applied Clay Science, V 56, 2012, P 48-52.
- [GAR 95] Garcia DIAZ. « Réactivité pouzzolanique des métakaolinites : corrélations avec les caractéristiques minéralo-gitologiques des kaolinites ». Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de GRENOBLE, 1995.
- [GHI 14] E. GHIASVAND, A. A. RAMEZANIANPOUR, A. M. RAMEZANIANPOUR. « Effect of grinding method and particle size distribution on the properties of Portland-pozzolan cement ». Construction and Building Materials, V 53, 2014, P 547–554.
- [GIL 06] Gilles VAN ROMPAEY. « Etude de la réactivité des ciments riches en laitier, à basse température et à temps court, sans ajout chloruré ». Thèse de Doctorat. Université libre de Bruxelles, 2006.
- [GLE 07] P. GLEIZE, M. CYR, G. ESCADEILLAS. « Effects of metakaolin on autogenous shrinkage of cement pastes ». Cement & Concrete Composites, 2007, vol.29, pp.80–87.
- [GON 09] J. P. GONÇALVES, L. M. TAVARES, R. D. T. FILHO, E. M. R. FAIRBAIRN. « Performance evaluation of cement mortars modified with metakaolin or ground brick ». Construction and Building Materials. V 23, 2009, P 1971–1979
- [GRU 01] K. A. GRUBER, T. RAMLOCHAN, A. BODDY, R. D. HOOTON, M. THOMAS. « Increasing concrete durability with high-reactivity metakaolin ». Cement and Concrete Composites. V 23, 2001, P 479–84.
- [GUN 12] Gunay SEMRA AYDIN. « Influence de la cinétique d'hydratation des phases aluminates en présence de sulfate de calcium sur celle des phases silicates, conséquences sur l'optimum de sulfatage des ciments ». Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne. 2012.
- [HAB 08] G. HABERT, N. CHOUPAY, J.M. MONTEL, D. GUILLAUME, G. ESCADEILLAS. « Effects of the secondary minerals of the natural pozzolans on their pozzolanic activity ». Cement and Concrete Research, V 38, 2008, P 963–975.
- [HAB 09] G. HABERT, N. CHOUPAY, G. ESCADEILLAS, D. GUILLAUME, J. M. MONTEL. « Clay content of argillites: influence on cement based mortars », Applied Clay Science, V 43, 2009, P 322-330.

- [HAI 14] L. HAIYAN, S. TONG, L. TIESEN, Y. PEI, S. GANG, B. XIAOJUN. «Green synthesis of zeolites from a natural aluminosilicate mineral rectorite: Effects of thermal treatment temperature». *Applied Clay Science*, V 90, 2014, P 53-60.
- [HAM 13] M. HAMIDI, L. KACIMI, M. CYR, P. CLASTRES. «Evaluation and improvement of pozzolanic activity of andesite for its use in eco-efficient cement». *Construction and Building Materials*. V 47, 2013, P 1268–1277.
- [HAN 09] Hanaa FARES. «Propriétés mécaniques et physico-chimiques des BAP exposés à une températures élevée». Thèse de doctorat, Université de Cergy Pontoise. 2009.
- [HAN 09b] F. HANAA, A. NOUMOWE, R. SEBASTIENT. « Self consolidating concrete subjected to high temperature , Mechanical and physicochemical properties ». *Cement and concrete researches*, V 39, 2009, P 1230-1238.
- [INE 13] Ines L T N. «Durabilité des réparations des ouvrages d’art en béton», Thèse de doctorat, université de Paris Est, 2013.
- [IZA 04] Izabela GAWĘSKA HAGER. « Comportement à haute température des bétons à haute performance-évolution des principales propriétés mécaniques». Thèse de doctorat. Ecole nationale des ponts et chaussées Paris. 2004. P 19.
- [JAC 65] Jacques FRACHEBOURG. «Contribution à l’étude de quelques pouzzolanes naturelles et artificielles en vue de la fabrication des ciments de pouzzolanes». Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique de Lausanne. 1965.
- [JAC 10] M. R. JACOBO, A. R. RAFAEL, M. G. PEDRO, J. Q. VICTOR. «Mineralogical effect on the pozzolanic reactivity of a Mexican lacustrine soil». *Construction and Building Materials*, V 24, 2010, P 2650–2657.
- [JOA 07] Joachim MONGE. «Fissuration des Mortiers en Couches Minces - Effets de l’Hydratation, du séchage et de la Carbonatation». Thèse de doctorat. ENS Cachan 2007.
- [JOH 07] J. V. JOHN, W. S. GEORGE. « A review of salt scaling: II. mechanisms». *Cement and Concrete Research*. V 37. 2007. P. 1022–1034.
- [JAN 85] K. JANOS, V. ISTVAN, N. ERNO, I. JANOS. «Study of the dehydroxylation of clay minerals using continuous selective water detector». *Thermochimica Acta*, V 93, 1985, P 625-628.
- [KAB 98] T. S. KABRE, K. TRAORE, P. BLANCHART. «Mineralogy of clay raw material from Burkina Faso and Niger used for ceramic wares». *Applied Clay Science*. V 12, 1998, P 463–477.
- [KAD 04] E. KADRI, R. DUVAL, K. EZZIANE. « La fumée de silice et le comportement mécanique des bétons à hautes performances ». 1er Congrès International sur la Technologie et la Durabilité du Béton, Alger, Algérie, 24-26 May, 2004.
- [KAN 14] R. C. KANNING, K. F. PORTELLA, M. O. G. P. BRAGANÇA, M. M. BONATO, J. C. M. D. SONTOS, «Banana leaves ashes as pozzolan for concrete and mortar of Portland cement» *Construction and Building Materials* V 54, 2014, P 460–465
- [KAR 02] Karine DEVINEAU. «Déstabilisation haute température de poudres granitiques : évolution des propriétés minéralogiques et physiques». Thèse de doctorat, Institut national polytechniques de Lorraine, 2002.
- [KHA 08] J.M. KHATIB. «Metakaolin concrete at a low water to binder ratio». *Construction and Building Materials*. V 22, 2008, P 1691–1700.

- [KHO 84] G. A. KHOURY, P. J. E. SULLIVAN, B. N. Grainger. «Radial temperature distributions within solid concrete cylinders under transient thermal states». Magazine of concrete research, V. 36, 1984, P 146-156.
- [KON 12] K.L. KONAN, C. PEYRATOUT, A. SMITH, J.P. BONNET, P. MAGNOUX, P. AYRAULT. «Surface modifications of illite in concentrated lime solutions investigated by pyridine adsorption». Journal of Colloid and Interface Science. V 382, 2012, P 17–21.
- [KOS 93] J. A. KOSTUCH, V. WALTERS, T. R. JONES. «High performance concrete incorporating metakaolin: a review in Proceeding of Concrete 2000», University of Dundee, UK, 1993, P 1799-1811.
- [LOT 07] B. LOTHENBACH, F. WINNEFELD, C. ALDER, E. WIELAND, P. LUNK. «Effect of temperature on the pore solution, microstructure and hydration products of Portland cement pastes». Cement and Concrete Research. V 37, 2007. P 483–491.
- [LOU 12] A. LUIZ, P. D. OLIVEIRA, P. JOAO, C. GOMES, P. M. S. SANTOS. « The potential pozzolanic activity of glass and red-clay ceramic waste as cement mortars components » Construction and Building Materials V 31, 2012, P 197–203.
- [MAL 05] Malek SAYED HASSAN. « Etude des hétérogénéités morphologiques et énergétiques superficielles des kaolinites par AFM et adsorption de gaz ». Thèse de doctorat, Institut national polytechniques de Lorraine, 2005.
- [MAL 07] Malumba KANEMA TSHIMANGA. «Influence des paramètres de formulation sur le comportement à haute température des bétons ». Thèse de doctorat, Université de Cergy Pontoise. 2007.
- [MAR 07] Marwen BOUASKER. «Etude numérique et expérimentale du retrait endogène au très jeune âge des pâtes de ciment avec et sans inclusions». Thèse de doctorat, Université de Nantes, 2007.
- [MAS 16] A. O. MASHALY, B. A. EL-KALIOUBY, B. N. SHALABY, A. EI – GOHARY, M. A. RASHWAN. « Effects of marble sludge incorporation on the properties of cement composites and concrete paving blocks». Journal of Cleaner Production, V 112, Part 1, 20 January 2016, P 731–741
- [MAS 93] F. MASSAZZA. « Pozzolanic Cements ». Cement and concrete composites. V 15, 1993, P 185-214.
- [MAT 14] Gina MATIAS, Paulina FARIA, Isabel TORRES. « Lime mortars with heat treated clays and ceramic waste : A review ». Construction and build materials, 73, 2014, p. 125-136.
- [MAT 10] Matthieu BRIFFAUT. « Étude de la fissuration au jeune âge des structures massives en béton : influence de la vitesse de refroidissement, des reprises de bétonnage et des armatures ». Thèse de doctorat. ENS Cachan, 2010.
- [MAZ 04] M. MAZLOOM, A. A. RAMEZANIANPOUR, J. J. BROOKS. «Effect of silica fume on mechanical properties of high-strength concrete». Cement and Concrete Composite, V 26, 2004. P 347-357
- [MEC 05] S. MECHEBEK, K. AYED, M. MOULI, S. BENOSMAN. «Activation chimiothermique de la pouzzolane de Beni Saf». Colloque Méditerranéen sur les Matériaux CMediMat, Oran 2005.
- [MER 13] Meriam EL OUAHABI. «Valorisation industrielle et artisanale des argiles du maroc». Thèse de doctorat, Université de Liège 2013.

- [MIK 13] H. MIKULCIC, M. VUJANOVIC, N. DUIC. «Reducing the CO₂ emissions in Croatian cement industry». Applied Energy, V 110, 2013. P 41-48.
- [MIR 11] H. MIRABBOS, E. ASHRAF, X. YUNHUA. «Utilization of muscovite granite waste in the manufacture of ceramic tiles». Ceramics International, V 37, 2011, P 871–876.
- [MOH 11] M. MOHAMED S, K. ELHADJ, K. SAID, G. MOHAMED, B. RACHID. «Influence of calcined kaolin on mortar properties». Construction and build materials, vol 25, 2011, p. 2275-2282.
- [MOH 11b] Mohamed. A. S. MOHAMED. «Influence de la valorisation des microfibrilles végétales sur la formulation et la résistance aux cycles de gel/dégel de BAP». Thèse de Doctorat, Université de Cergy Pontoise, 2011.
- [MOK 09] Mokhtaria BENKADDOUR, Fatiha KAZI AOUAL, Abdelaziz SEMCHA. «Durabilité des mortiers à base de pouzzolane naturelle et de pouzzolane artificielle». Revue Nature et Technologie. N° 01/Juin 2009. Pages 63 à 73.
- [MOO 11] F. MOODI, A. RAMEZANIANPOUR, A. SAFAVIZADEH. «Evaluation of the optimal process of thermal activation of kaolins». Scientia Iranica, V 18, 2011, P 906-912. 2004, P 347–357.
- [MOR 10] M. MORSY, S. ALSAYED, M. AQEL. «Effects of elevated temperature on mechanical properties and microstructure of silica flour concrete». International journal of civil and environmental engineering, V 110, 2010, P 1-5.
- [MOR 12] M. MORSY, Y. ALSALLOUM, H. ABBAS, S. ALSAYED. «Behavior of blended mortars containing nano-metakaolin at elevated temperatures ». Construction and building materials, V 35, 2012, P 900-905.
- [MOU 05] M. MOULI, F. BENAICHE, A. BELAIDI, M. CHEGGAG, H. BENZAAMA. «Pouzzolane de Beni Saf : bilan de quelques études ». Colloque Méditerranéen sur les Matériaux CMediMat, Oran 2005.
- [MOU 03] Pierre MOUNANGA. «Comportement des matrices cimentaires au jeune âge : relation entre évolution chimique et déformations chimique et endogène» XXI^{èmes} rencontres universitaires de génie civil 2003. Prix « Rene Houpert ». p 189-198.
- [NAC 09] A. NACERI, M. C. HAMINA. «Use of waste brick as a partial replacement of cement in mortar». Waste Management, V 29, 2009. P 2378–2384.
- [NAN 04] Nana KOUMTOUDJI. L. G. L. «Transformations thermiques, organisation structurale et frittage des composés kaolinite-muscovite». Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2004.
- [NGU 13] V. H. NGUYEN, N. LEKLOU, J. E. AUBERT, P. MOUNANGA. «The effect of natural pozzolan on delayed ettringite formation of the heat-cured mortars». Construction and Building Materials, V 48, 2013, P 479–484.
- [NIS 16] G. NISHANT, S. JØRGEN. «Pozzolanic reactivity of a calcined interstratified illite/smectite (70/30) clay». Cement and Concrete Research. V 79, 2016. P 101–111.
- [NUR 09] D. NURHAYAT, A. YILMAZ. «Use of diatomite as partial replacement for Portland cement in cement mortars». Construction and Building Materials, V 23, 2009, P 284–288.
- [OMI 06] Omikrine METALSSI. «Étude des couplages hydratation-échanges hydriques-carbonatation dans les mortiers modifiés polymères». Thèse de doctorat. Université de la Rochelle 2006.

- [OUS 12] Oussama ELALLAOUI. «Optimisation de la formulation et de la tenue aux hautes températures d'un béton à base d'époxyde» Thèse de doctorat, Université de Pontoise. 2012.
- [OUY 11] D. OUYANG , W. Xu, Y. L. TOMMY, F. C. JANET. «Increasing mortar strength with the use of activated kaolin by-products from paper industry». *Construction and Building Materials*, V 25. 2011. P 1537–1545.
- [PAR 10] T. PARHIZKAR, M. NAJIMI, A.R. POURKHORSHIDI, F. JAFARPOUR, B. HILLEMEIER, R. HERR. «Proposing a New Approach for Quali_cation of Natural Pozzolans». *Scientia Iranica*. V 17, 2010. P 450-456.
- [PAT 15] V.N. PATEL, N.D. SHAH. «Suitability of Porcelain and Marble Industrial Waste Powder to Produce High Performance Concrete». *American Journal of Civil Engineering and Architecture*. V 3, N° 3, 2015. P 59-63.
- [PAY 03] J. PAYA, J. MONZO, M.V. BORRACHERO, S. VELAZQUEZ. «Evaluation of the pozzolanic activity of fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R). Thermogravimetric analysis studies on FC3R-Portland cement pastes». *Cement and Concrete Research*. V 33, 2003, P 603–609.
- [PER 98] J. PERA ,A. AMROUZ. «Development of Highly Reactive Metakaolin from Paper Sludge». *Advn Cem Bas Mat*, V 7, 1998. P 49–56.
- [PER 08] Pertué ARNAUD. «Étude expérimentale du retrait endogène, du fluage propre et de la fissuration des matrices cimentaires aux jeune et très jeune âges». Thèse de doctorat, Université de Nantes, 2008.
- [PIE 03] Pierre MOUNANGA. «Étude expérimentale du comportement de pâtes de ciment au très jeune âge : hydratation, retraits, propriétés thermo physiques». Thèse de doctorat, Université de Nantes, 2003.
- [PIG 84] Pigeon MICHEL. «Microstructure et résistance au gel des ciments et béton». Thèse de doctorat Université P. et M. Curie, 1984.
- [PRI 05] C. PRINYA, C. JATURAPITAKKUL, T. SINSIRI. «Effect of fly ash fineness on compressive strength and pore size of blended cement paste ». *Cement and Concrete Composites*. V 27, 2005, P 425–428.
- [RAC 11] Rackel SAN NICOLAS. «Approche performantielle des bétons avec Métakaolins obtenus par calcination flash». Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2011.
- [RAF 09] S. RAFAT, K. JUV. « Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete: a review» *Applied clay science*, V 43, 2009, P 392-400.
- [RAH 12] I. RAHEL, R HAMID, M. TAHA. «Fire resistance of high volume fly ash mortars with nanosilica addition ». *Construction and building materials*, V 36, 2012, P 779-786.
- [RAM 03] D. RAMAZAN. «Influence of mineral admixtures on thermal conductivity and compressive strength of mortar». *Energy and Buildings*. V 35, 2003, P 189–192. ~
- [RAM 12] A. A. RAMEZANIANPOUR, H. BAHRAMIJOVEIN. «Influence of metakaolin as supplementary cementing material on strength and durability of concretes». *Construction and Building Materials*. V 30, 2012, P 470–479.
- [ROD 13] O. RODRIGUEZ, L. KACIMI, A. LOPEZ-DELGADO, M. FRIAS, A. GUERRERO. « Characterization of Algerian reservoir sludges for use as active additions in cement: New pozzolans for eco-cement manufacture ». *Construction and Building Materials*. V 40, 2013. P 275-279.

- [SAM 12] H. SAMOUH, E. ROZIÈRE, A. LOUKILI. «Interprétation des mesures du retrait de dessiccation des bétons autoplaçants (BAP)». 30^{ème} rencontres de l'AUGC. Chambéry. 2012.
- [SAN 08] S. SANCHEZ-RAMOS, A. DOMENECH-CARBO, J.V. GIMENO-ADELANTADO, J. PERIS-VICENTE, F.M. VALLE-ALGARRA. «Thermal decomposition of chromite spinel with chlorite admixture». *Thermochimica Acta*. V 476, 2008. P 11–19.
- [SAT 13] S. H. SATHAWANE, V. S. VAIRAGADE, K. S. KENE. «Combine Effect of Rice Husk Ash and Fly Ash on Concrete by 30% Cement Replacement ». *Procedia Engineering*, V 51, 2013, P 35 – 44.
- [SAV 05] A. SAVVA, P. MANITA, K. K. SIDERIS. «Influence of elevated temperatures on the mechanical properties of blended cement concretes prepared with limestone and siliceous aggregates». *Cement and Concrete Composites*, V 27, 2005, P 239-248.
- [SCH 81] U. SCHNEIDER, U. DIEDERICH, C. EHM. «Effect of temperature on steel and concrete for PCR V'S». *Nuclear engineering and design*, V 67, 1981, P 245-258.
- [SCH 08] N. SCHWARZ, N. NEITHALATH. «Influence of a fine glass powder on cement hydration: Comparison to fly ash and modeling the degree of hydration ». *Cement and Concrete Research* 38 (2008) 429–436
- [SCK 04] Société des ciments de Ain-El-Kebira, « Chimie des ciments 2 », 2004.
- [SEI 13] T. SEIFFARTH, M. MOHMANN, K. POSERN, C. KAPS. «Effect of thermal pre-treatment conditions of common clays on the performance of clay-based geopolymeric binders», *Applied Clay Science*, V 73, 2013, P 35–41.
- [SEM 06] Abdelaziz SEMCHA. «Valorisation des sédiments de dragage : Applications dans le BTP, cas du barrage de Fergoug», Thèse de doctorat, Université de Reims, 2006.
- [SEM 12] Y. SEMSI, S. GOZDE, S. HAKAN. «The effect of high temperature on the compressive strength of mortars». *Construction and building materials*, V 35. 2012, P 97-100.
- [SEN 14] Y. SENHADJI, G. ESCADEILLAS, M. MOULI, H. KHELAFI, BENOSMAN. «Influence of natural pozzolan, silica fume and limestone fine on strength, acid resistance and microstructure of mortar». *Powder Technology*, V 254, 2014, P 314–323.
- [SEO 10] S. G. SEONG, C. W. CHUNG, L. J. STRUBLE, H. C. LEE. «Pozzolanic activity of Hwangtoh clay». *Construction and Building Materials*. V 24, 2010, P 2638–2645.
- [SHO 90] Shondeep L, SARKAR. «Effect of Blaine fineness reversal on strength and hydration of cement». *Construction and concrete research*. V 20, 1990, P 398–406.
- [SIL 16] M. SILINE, E. GHORBEL, M. BIBI. «Valorization of pozzolanicity of Algerian clay: Optimization of the heat treatment and mechanical characteristics of the involved cement mortars». *Applied Clay Science*. V 132-133, 2016, P 712–721.
- [SNE 16] R. SNELLINGS, O. CIZER, L. HORCKMANS, P.T. DURDZIŃSKI, PH. DIERCKX, P. NIELSEN, K. VAN BALEN, L. VANDEWALLE. «Properties and pozzolanic reactivity of flash calcined dredging sediments». *Applied Clay Science*. V 129, 2016. P35–39.
- [SOR 13] L. SORIANO, J. MONZO, M. BONILLA, M.M. TASHIMA, J. PAYA, M.V. BORRACHERO. «Effect of pozzolans on the hydration process of Portland cement cured at low temperatures». *Cement and Concrete Composites*. V 42, 2013, P 41–48.
- [SOU 14] H. SOUALHI, E. KADRI, T. T. NGO, A. BOUVET, F. GUSSIGH, S. KENAI. « A Vane Rheometer for Fresh Mortar: Development and Validation». *Applied Rheology*. V 24, 2014, P 1-7.

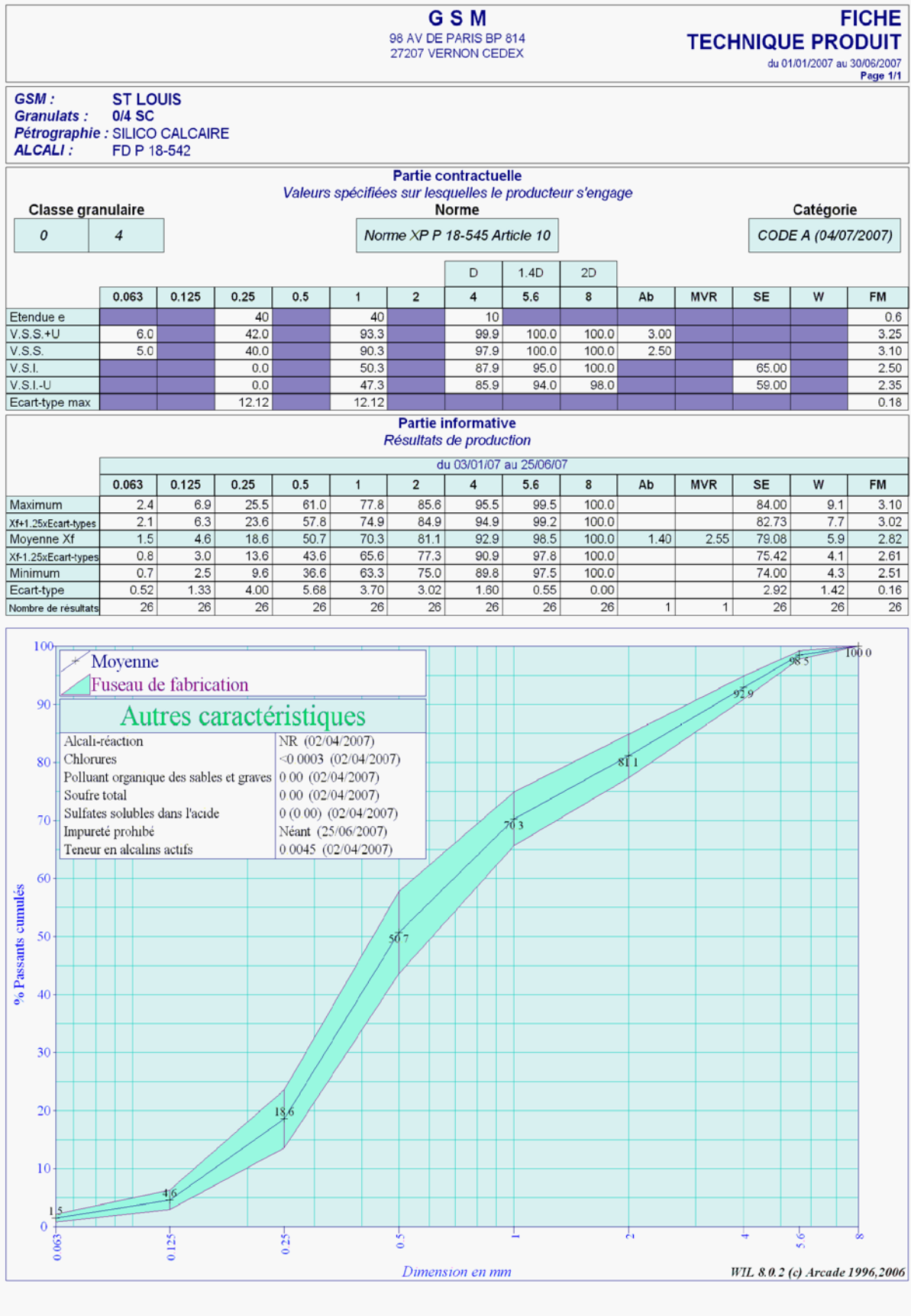
- [STE 08] Stéphanie DELAIR. «Etude de l'atténuation des efflorescences sur les matériaux cimentaires aux moyen de produits pouzzolanique». Thèse de doctorat, ENS des mines Saint Etienne. 2008.
- [TAN 15] M. A. TANTAWY, «Characterization and pozzolanic properties of calcined alum sludge», *Materials Research Bulletin* 61 (2015) 415–421.
- [TAO 08] J. TAO, L. GUANGHUI, . GUANZHOU, F. XIAOHUI, H. ZHUCHENG. «Thermal activation and alkali dissolution of silicon from illite». *Applied Clay Science*, V 40, 2008, P 81–89.
- [TAY 15] S.C. TAYLOR-LANGE, E.L. LAMON, K.A. RIDING, M.C.G. JUENGER. «Calcined kaolinite–bentonite clay blends as supplementary cementitious materials». *Applied Clay Science*. V 108, 2015. P 84–93.
- [TAZ 95] E. TAZAWA, S. MIYAZAWA. «Influence of cement and admixture on autogenous shrinkage of cement paste». *Cement and Concrete Research*, V 25, 1995, P 281–287.
- [TEK 16] A. TEKLAY, C. YIN, L. ROSENDAHL. «Flash calcinations of kaolinite rich clay and impact of process conditions on the quality of the calcines: A way to reduce CO₂ footprint from cement industry». *Applied Energy*, V 162, 2016. P 1218–1224.
- [TET 11] H. TETSURO, T. WATARU. «Implications of the thermal properties and kinetic parameters of dehydroxylation of mica minerals for fault weakening, frictional heating, and earthquake energetics». *Earth and Planetary Science Letters*, V 307, 2011, P 161–172.
- [THA 14] Thanh DANH TRAN. «Rôle de la microstructure des sols argileux dans les processus de retrait-gonflement : de l'échelle de l'éprouvette à l'échelle de la chambre environnementale». Thèse de doctorat. ENS des mines de Paris. 2014. P 183.
- [TIR 12] A. TIRONI, M. A. TREZZA, E. F. IRASSAR, A. N. SCIAN. «Thermal treatment of kaolin: effect on the pozzolanic activity». *Procedia Materials Science*. V 1, 2012. P 343- 350.
- [TIR 13] A. TIRONI, M. A. TREZZA, A. N. SCIAN, E. F. IRASSAR. « Assessment of pozzolanic activity of different calcined clays ». *Cement and concrete composites*. V 37, 2013. P 319-327.
- [TIR 14] A. TIRONI, C. C. CASTELLANO, V. L. BONAVETTI, M. A. TREZZA, A. N. SCIAN, E. F. IRASSAR, «Kaolinitic calcined clays – Portland cement system: Hydration and properties», *Construction and Building Materials*, V 64, 2014, P 215–221.
- [TIR 15] A. TIRONI, C. C. CASTELLANO, V. BONAVETTI, M. A. TREZZA. A. N. SCIAN, E. F. IRASSAR « Blended Cements Elaborated with Kaolinitic Calcined Clays ». *Procedia Materials Science*. V 8, 2015. P 211- 217.
- [TRI 12] Trinh QUANG MINH. «Utilisation du métakaolin par substitution partielle du ciment dans les applications géotechniques d'injection et de scellement d'ancrage». Thèse de doctorat. Université de Toulouse 3. 2012. P : 159.
- [TUR 05] L. TURANLI, B. UZAL, F. BEKTAS. « Effect of large amounts of natural pozzolan addition on properties of blended cements». *Cement and Concrete Research*, V 35, 2005, P 1106–1111.
- [UNA 98] H.I. UNAL, B. ERDOGAN. «The use of sepiolite for decolorization of sugar juice». *Applied Clay Science*. V 12, 1998. P 419–429.

- [VAL 11] C. VALERIA, A. MAZZOLI, G. MORICONI. «Mechanical behaviour and thermal conductivity of mortars containing waste rubber particles». *Materials and Design*. V 32, 2011, P 1646–1650.
- [VEG 14] I. VEGAS, J. J. GAITERO, J. URRETA, R. GARCIA, M. FRIAS, «Aging and durability of ternary cements containing fly ash and activated paper sludge». *Construction and Building Materials* 52 (2014) 253–260.
- [VIL 93] VILLIÈRAS F., YVON J., FRANÇOIS M., CASES J.M., LHOTE F., URIOT J.P., «Micropore formation due to thermal decomposition of hydroxide layer of MG-Chlorites : interactions with water». *Applied Clay Science*. vol 8, 1993, p. 147-168.
- [WER 03] S. WERNER, H. LAUS, WOLFGANG. «Applications of thermal methods in the geosciences, Chapter 11, Handbook of thermal analysis and calorimetry, », V 2, Application to inorganic and miscellaneous materials, BROWN M E and GALLAGHER P K editors, Elsevier B V 2003.
- [WIL 97] S. WILD, J.M. KHATIB. « Portlandite consumption in metakaolin cement pastes and mortars». *Cement and Concrete Research*, V 27, 1997, P 137-146.
- [XFU 97] X. FU, D. D. L. CHUNG. «Effects of silica fume, latex, methylcellulose, and carbon fibers on the thermal conductivity and specific heat of cement paste». *Cement and Concrete Research*. V 27, 1997. P 1799-1804.
- [YIL 08] B. YILMAZ, N. EDIZ. « The use of raw and calcined diatomite in cement production». *Cement and Concrete Composites*, V 30, 2008, P 202-211.
- [ZEL 99] J. ZELIC, R. KRSTULOVIC, E. TKALCEC, P. KROLO. «Durability of the hydrated limestone-silica fume Portland cement mortars under sulphate attack». *Cement and Concrete Research*. V 29, 1999, P 819–826.
- [ZHA 03] M. H. ZHANG, C. T. TAM, M. P. LEOW. «Effect of water to cementitious materials ratio and silica fume on the autogenous shrinkage of concrete». *Cement and Concrete Research*, V 33, 2003, P 1687–94.
- [ZHO 13] C.H. ZHOU, J. KEELING. «Fundamental and applied research on clay minerals: From climate and environment to nanotechnology». *Applied Clay Science*. V 74, 2013 P 3–9.

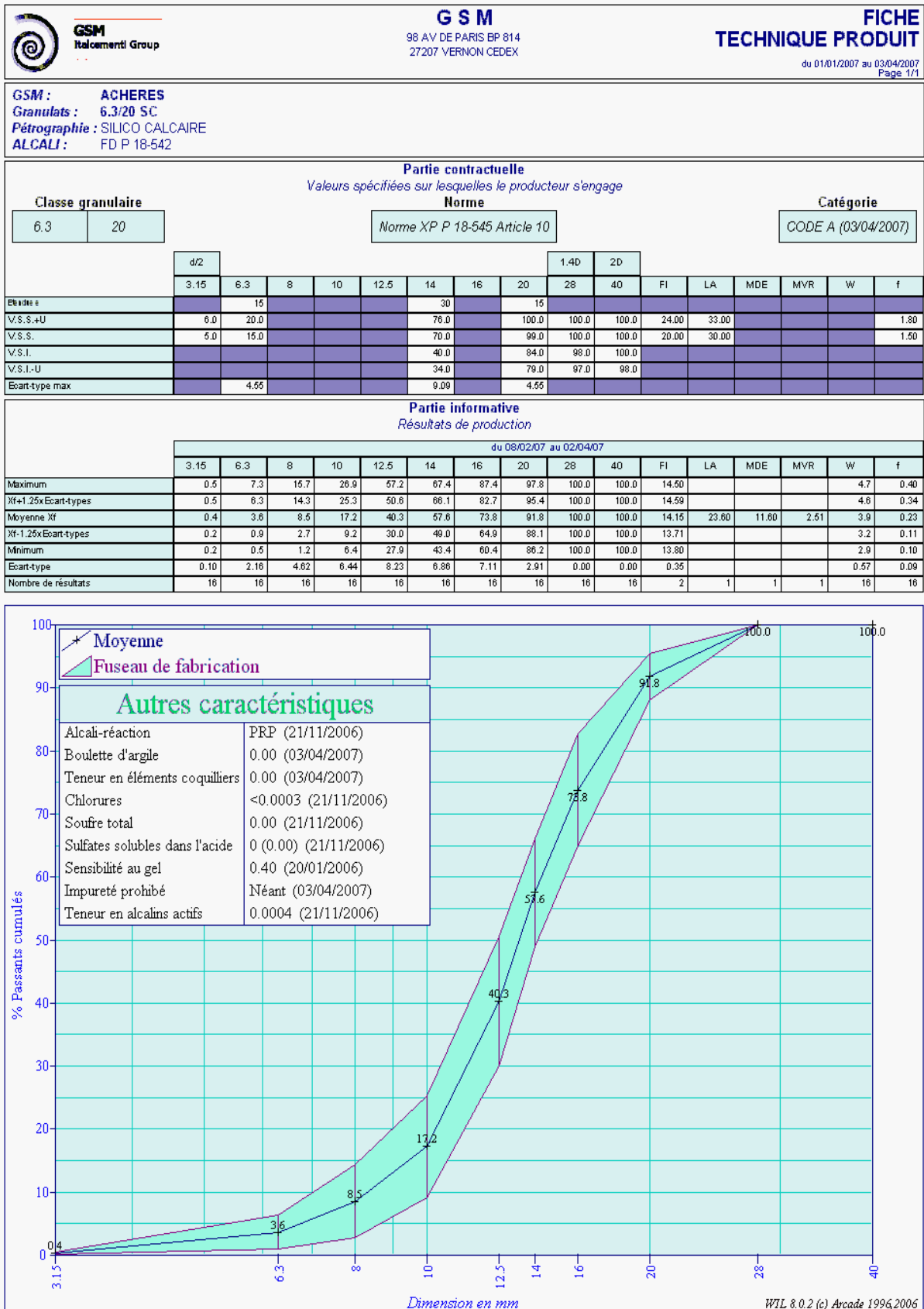
ANNEXES :

Fiches techniques des matériaux utilisés.

1. Sable



2. Gravier



3. Superplastifiant

Cimfluid 2002



Le **Cimfluid 2002** est un adjuvant de nouvelle génération à base de polycarboxylate modifié.

Le **Cimfluid 2002** appartient à la famille des superplastifiants/hauts réducteurs d'eau. Il permet la confection du béton à hautes performances.

L'incorporation du **Cimfluid 2002** permet d'obtenir :

- des bétons à faible rapport E/C,
- une grande maniabilité,
- de très hautes performances mécaniques à court et long termes,
- des bétons à très haute durabilité,
- des bétons autoplaçants.

CARACTERISTIQUES

- Liquide opaque beige
- Masse volumique à 20°C : 1,110 kg/dm³ ± 0,020
- pH : 7,0 ± 1,0
- Extrait sec : 35,0 % ± 1,7 % (halogène)
- Extrait sec : 36,0 % ± 1,8 % (NF EN 480-8)
- Na₂O_{équivalent} : ≤ 3,8 %
- Cl⁻ : ≤ 0,10 %
- Température de congélation : - 6°C environ
- Viscosité :
 - à 20°C = 100 cP
 - à 5°C = 175 cP
- Effet à la corrosion : PND
 - contient des composants uniquement de l'EN 934-1 : 2008 annexe A1.

DOMAINE D'UTILISATION

Le **Cimfluid 2002** est particulièrement adapté en utilisation en usine de préfabrication.

Il permet notamment d'obtenir :

- Une forte réduction d'eau.
- Une augmentation importante des résistances mécaniques à court terme.
- A dosage élevé le **Cimfluid 2002** permet la réalisation de bétons autoplaçants (BAP).
- Le **Cimfluid 2002** bénéficie d'un certificat lui permettant d'être utilisé dans les bétons entrant en contact avec l'eau destinée à la consommation humaine.